

TARTU ÜLIKOOL

LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND

Füüsika instituut

Mikk Kull

**ZrO₂ ja HfO₂ kihtstruktuuride mehaanilised ning
optilised omadused**

Bakalaureusetöö (12 EAP)

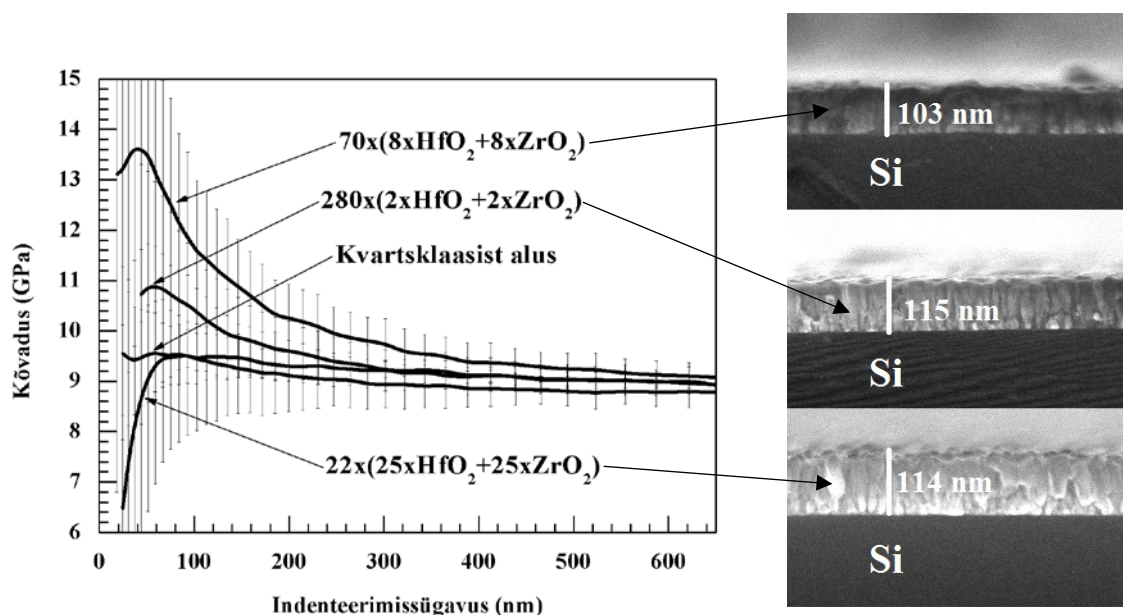
Juhendajad: Dr. Taivo Jõgiaas

Dr. Aile Tamm

Tartu 2018

ZrO₂ ja HfO₂ kihtstruktuuride mehaanilised ning optilised omadused

Aatomkihtsadestamise meetodil kasvatatud hafniumdioksiidi ja tsirkooniumdioksiidi õhukesed kiled on kõrge murdumisnäitaja, madala neeldumiskoeffitsiendi ja kuni 20 GPa-se kõvadusega, sobides potentsiaalselt kaitsvateks kateteks erinevates rakendustes. Kolm hafniumdioksiidi ja tsirkooniumdioksiidi kihtstruktuuri sadestati ränist, sooda-lubi-liivklaasist ja kvartsklaasist alustele. Kilede paksused olid vahemikus 105 ± 4 nm mõõdetuna räni aluselt spektroskoopilise ellipsomeetriga. Kilesid karakteriseeriti lisaks kasutades röntgenfluorestsentspektroskoopiat, röntgendifraktsioonanalüüsi, skaneerivat elektronmikroskoopiat ja nanoindenteerimist. Kilede neeldumiskoeffitsiendid olid nullilähedased lainepikkuste vahemikus 275-970 nm ning murdumisnäitaja väärtus maksimaalselt 2.39 lainepikkuse 275 nm korral. Kiledes sisaldus hafniumdioksiidi monokliinset ning tsirkooniumdioksiidi monokliinset ja tetragonaalset faasi. Suurimad mõõdetud kõvaduse ja elastsusmooduli väärtused olid vastavalt 13.5 ning 135 GPa.



Joonis. Kihtstruktuuride ja kvartsklaasist aluse kõvaduse sõltuvus indenteerimissügavusest ning skaneeriva elektronmikroskoobi kujutised kihtstruktuuridest külgsuunas.

Märksõnad: tsirkooniumdioksiid, hafniumdioksiid, aatomkihtsadestamine, röntgenfluorestsentspektroskoopia, spektroskoopiline ellipsomeetria, röntgendifraktsioonanalüüs, skaneeriv elektronmikroskoopia, nanoindenteerimine

CERCS kood: T150 Materjalitehnoloogia

Mechanical and optical properties of ZrO_2 and HfO_2 nanolaminates

Hafnium dioxide and zirconium dioxide thin films grown using atomic layer deposition have high refractive indices, low absorption and hardness reaching 20 GPa, thus suitable for protective coatings in various applications. Three laminates of hafnium dioxide and zirconium dioxide were deposited on silicon, soda-lime glass and fused quartz substrates. Thicknesses of laminates were 105 ± 4 nm, measured by spectroscopic ellipsometry on silicon substrate. Laminates were also characterized using X-ray fluorescence, X-ray diffraction, scanning electron microscopy and nanoindentation. Extinction coefficients of laminate structures were close to zero in the wavelength range of 275-970 nm and refractive indices as high as 2.39 at 275 nm. Monoclinic phase of hafnium dioxide as well as monoclinic and tetragonal phases of zirconium dioxide were observed. Highest measured hardness and modulus values were 13.5 and 135 GPa, respectively.

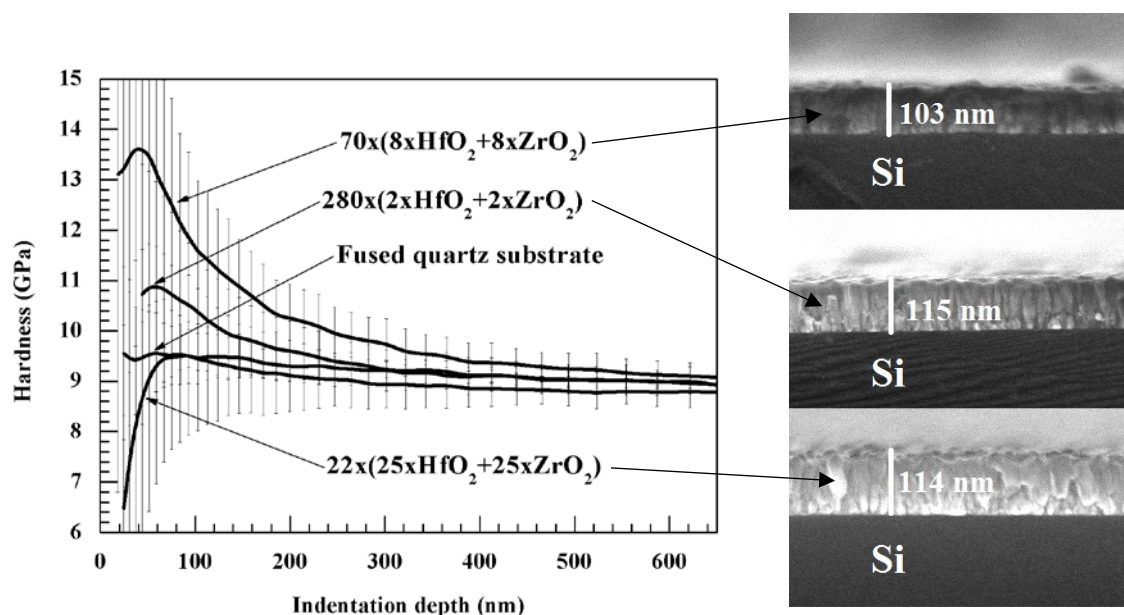


Figure. Hardness of laminates and fused quartz substrate dependence on indentation depth and scanning electron microscope side views of laminates.

Keywords: zirconium dioxide, hafnium dioxide, atomic layer deposition, X-Ray fluorescence spectroscopy, spectroscopic ellipsometry, X-Ray diffraction analysis, scanning electron microscopy, nanoindentation

CERCS code: T150 Material Technology

Sisukord

Kasutatud lühendid.....	6
1. Sissejuhatus	7
1.1 Temaatika olulisus	7
1.2 Töö eesmärk	9
2. Kasutatud meetodid.....	10
2.1 Aatomkihtsadestamine.....	10
2.1.1 Meetodi põhimõte	10
2.2 Spektroskoopiline ellipsomeetria	12
2.2.1 Teooria	12
2.2.2 Mõõtmistulemuste analüüs ja dispersioonimudelid	13
2.3 Röntgenfluorestsentsmeetod.....	15
2.3.1 Tööpõhimõte	15
2.4 Röntgendifraktsioonanalüüs	16
2.4.1 Teooria	16
2.5 Skaneeriv elektronmikroskoop	17
2.6 Nanoindenteerimine.....	18
3. Eksperimendi kirjeldus.....	21
3.1 Kilede sadestamine	21
3.2 Spektroskoopiline ellipsomeetria	22
3.3 Röntgenfluorestsents	23
3.4 Röntgendifraktsioonanalüüs	23
3.5 Skaneeriv elektronmikroskoop	24
3.6 Nanoindenteerimine.....	24

4.	Tulemuste analüüs	25
4.1	Kilede elementkoostise, paksuse ja kasvukiiruste hinnangud	25
4.2	Pinna morfoloogia	28
4.3	Röntgenstruktuuranalüüs	29
4.4	Tahkiskilede optilised omadused.....	31
4.5	Kilede mehaanilised omadused	32
5.	Arutelu.....	35
6.	Kokkuvõte	36
7.	Tänuavaldused.....	36
	Kasutatud kirjandus	37
	Lisad	42
	Lisa 1. Aatomkihtsadestamine	42
	Lisa 2. Spektroskoopiline ellipsomeetria	43
	Tehniline kirjeldus.....	43
	Lisa 3. Röntgenfluorestsentsmeetod	44
	Lainepikkuse-dispersiivne spektromeeter	44
	Lisa 4. Röntgendifraktsioonanalüüs.....	46
	Paralleelkiirte geomeetria.....	46
	Lisa 5. Libiseva kiire röntgendifraktsioonanalüüs	46

Kasutatud lühendid

A – kontaktpindala

ALD – *Atomic Layer Deposition* – aatomkihtsadestamine

B – magnetvälja vektor

BB – *Bragg-Brentano Geometry* – Bragg-Brentano geomeetria

CVD – *Chemical Vapor Deposition* – keemiline aurufaasist sadestamine

E – elastsusmoodul

E – elektrivälja vektor

H – kõvadus

MEMS – *Microelectromechanical systems* – elektromehaanilised mikrosüsteemid

NI – *Nanoindentation* – nanoindenteerimine

P – rakendatav jõud

PB – *Parallel Beam Geometry* – paralleelkiirte geomeetria

PVD – *Physical Vapor Deposition* – füüsikaline aurufaasist sadestamine

S – *Elastic Stiffness of the Contact* – kontakti jäikus

SEM – *Scanning Electron Microscope* – skaneeriv elektronmikroskoop

SE – *Spectroscopic Ellipsometry* – spektroskoopiline ellipsomeetria

TÜ FI – Tartu ülikooli füüsika instituut

XRF – *X-ray Fluorescence Spectroscopy* – röntgenfluorestsentspektroskoopia

XRD – *X-ray Diffraction* – röntgendifraktsioon

WD – *Wavelength Dispersive* – lainepikkuse-dispersiivne

1. Sissejuhatus

1.1 Temaatika olulisus

Kõvade katetega kaetud lõikeriistu on tööstuses kasutatud ligikaudu 50 aastat. Esimene keemilise aurufaasist sadestamisega (CVD) valmistatud kate tsementeeritud volframkarbiidist (WC) tööstuslikule lõikeriistale oli 1969. aastal titaankarbiid (TiC) [1, 2]. Füüsikalise aurufaasist sadestamise (PVD) meetodil sadestatud titaannitriidi (TiN) ja titaanalumiiniumnitriidi (TiAlN) katteid tutvustati turule esimest korda 1980. aastatel [2]. Tänapäeval on 85 % tsementeeritud karbiidi põhistest lõikeriistadest kaetud kõva kattega. Tulenevalt soovist parandada tööstusprotsesside tootlikkust ning vajadusest töödelda uusi tooriku materjale, kasvab ka nõudlus aina efektiivsemate lõikeriistade järele [1, 2]. Mõned kaitsvate katetena enim kasutatud materjalid koos kõvaduse ja sadestusmeetodiga on toodud Tabelis I.

Tabel I. Mõned näited kaitsvateks kateteks kasutatavate materjalide kõvadustest.

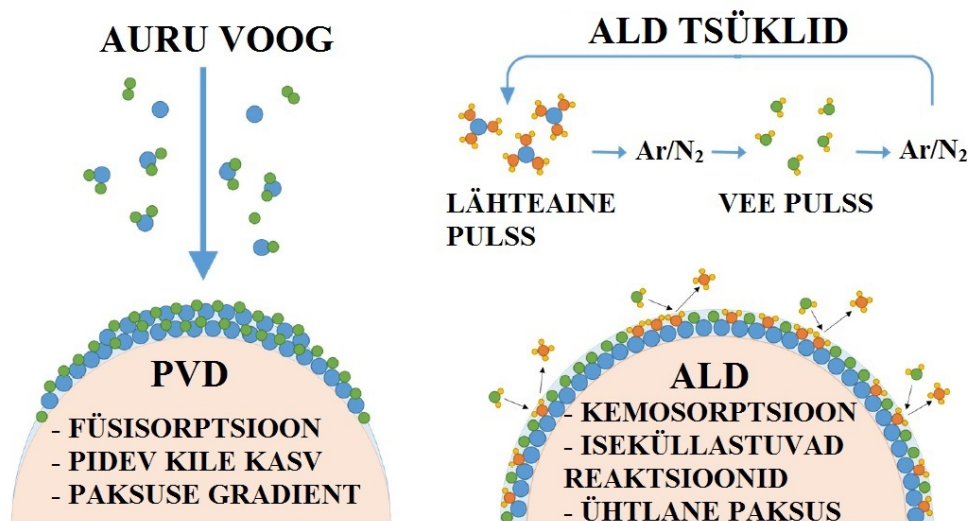
Materjal	Kasutatud sadestusmeetod	Kõvadus (GPa)
Al_2O_3	CVD	21-29 [3, 4]
TiN	PVD	27-34 [5, 6]
TiAlN	PVD	13-46 [2, 5-8]
TiC	CVD	13-45 [9, 10]
HfO_2	ALD, PVD	5-18 [11-13]
ZrO_2	ALD, PVD	12-17 [14, 15]

Nõudlus kõvade ja vastupidavate katete järele kasvab ka optika sektoris. Modernsed optilised süsteemid peavad funktsioneerima karmides tingimustes ilma, et nende töövõime väheneks. Erinevad komponendid nagu aknad, peeglid, läätsed ja kuplid on tavaliselt kaetud kas selgendava või peegeldust suurendava kattega, mis peab ümbritsevas keskkonnas vastu pidama ning töötama laias lainepikkuste vahemikus [16, 17].

Eriti oluliseks muutub katete funktsionaalsus kui on tarvis kaitsta elektromehaanilisi mikrosüsteeme (ing.k *microelectromechanical* systems, MEMS). MEMS valdkond, mis tekkis seoses nõudlusega seadmete miniaturiseerimise järele, hõlmab endas mehaanilisi süsteeme,

mille komponentide mõõtmed on vahemikus mikromeetrist millimeetrini ning mida võidakse kombineerida integraalskeemi ja erinevate miniatuursete optiliste seadmetega. MEMS seadmed nagu näiteks pihustid, klapid, mootorid, sensorid, lülitid ja andurid on kasutusel erinevates valdkondades. Tulenevalt MEMS komponentide väikestest mõõtmetest ning seega suurest pind/ruumala suhtest, avalduvad tugevasti nähtused nagu adhesioon, hõõrdumine ja kulumine, mistõttu on praktiline kasutada õhukesti kaitsvaid katteid [18, 19]. Lisaks on paljude väikeste keerulise kujuga komponentide võime soojust ära juhtida halb, kuna kontakt alusega on minimaalne ning seetõttu tuleks kasutada peegeldavat katet [20]. Samuti on MEMS optiliste seadmete puhul sageli tarvis katteid, mis laseksid läbi või peegeldaksid ainult kindla lainepikkusega valgust [21].

Katmisprotsessid muutuvad keeruliseks kui on vaja ühtlaselt katta keeruka kujuga pindasid, mis esinevad MEMS või optilistes seadistes [16, 18, 22, 23]. PVD ning CVD tehnikate puhul tuleb ühtlase katte saavutamiseks objekti pidevalt keerata või kallutada [18, 22, 23]. Aatomkihtsadestamise (ALD) on tänapäeval nanoelektronikas laialt kasutatav tehnoloogia, mis võimaldab keerulise kujuga pindadele sadestada ühtlase paksusega vastupidavaid optilisi katteid (Joonis 1) [22, 23].



Joonis 1. PVD ja ALD protsessid kile sadestamiseks kumerale pinnale [22].

ALD leiab kasutust aina rohkemates rakendustes, sest konkreetsel meetodil sadestatud tahkiskiled on tihedad, konformsed vabalt valitud kujuga aluspinnaga, heade keemiliste barjääriomaduste ja adhesiooniga, vastupidavad erinevates keskkondades ning neid on võimalik hästi kontrollitava paksusega kasvatada laias temperatuurivahemikus [24-27]. Antud

töös kasutatud lähteainetest, ZrCl_4 ja HfCl_4 , ALD meetodil kasvatatud dielektrikute, ZrO_2 ja HfO_2 , kõvadused on vastavalt vahemikus 12-17 GPa ning 8-19 GPa [11, 12, 14]. Eelmainitud omaduste tõttu võiksid ALD meetodil kasvatatud oksiidsed tahkiskiled potentsiaalselt sobida vastupidavateks läbipaistvateks kateteks MEMS süsteemidele, sest näiteks karbiidide ja nitriidide kasutamist takistab neeldumine nähtava ja lähis-infrapunase valguse piirkonnas [28].

1.2 Töö eesmärk

Uurimustöö eesmärgiks oli aatomkihtsadestamise meetodi abil sadestada kolm erinevat HfO_2 ja ZrO_2 kihtstruktuuri, uurida nende faasilist koostist ning mehaanilisi ja optilisi omadusi.

Uurimuse hüpoteesiks oli, et aatomkihtsadestatud kihtstruktuuride, milles vahelduvad HfO_2 ja ZrO_2 kihid, mehaanilised ja optilised omadused on korrelatsioonis.

2. Kasutatud meetodid

2.1 Aatomkihtsadestamine

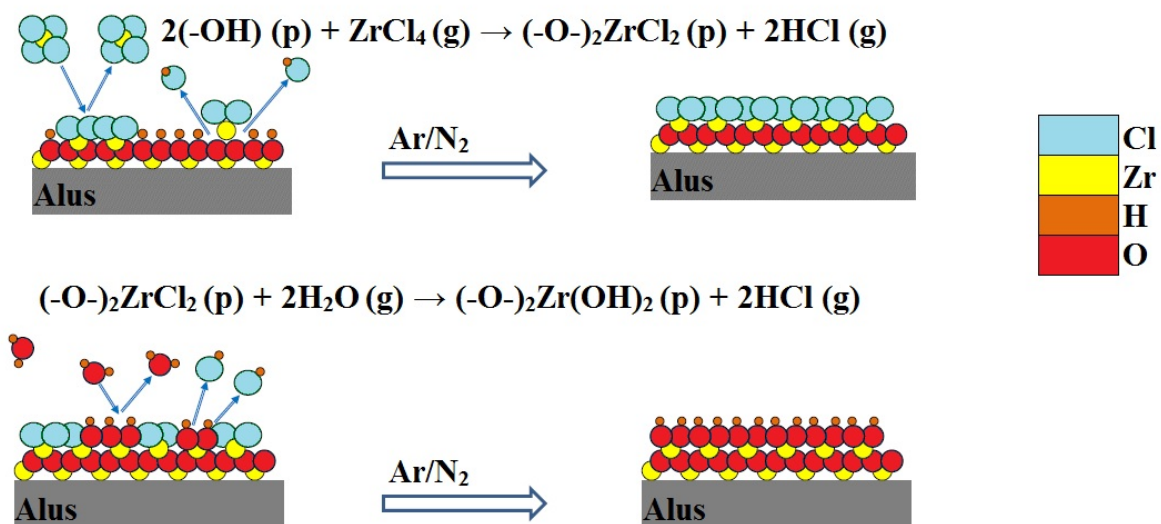
ALD on keemiline aurufaassadestamise meetod tahkiskilede sadestamiseks alusele ehk tahkele alusmaterjalile. ALD põhineb gaasfaasis olevate lähteainete ning tahkise pinna vahelistel järjestikustel iseküllastuvatel reaktsioonidel (Joonis 1 parempoolne skeem). ALD protsessis võib kile kasv toimuda kahe- või mitmeastmelises asendusreaktsioonis, lagunemis- ja asendusreaktsioonis, kahe- või mitmeastmelises lagunemisreaktsioonis (Joonis 2) [29]. Igas sadestustsükli juhitakse aurustunud lähteained alusele ajaliselt lahutatud kandegaasi pulssidega [30]. Meetod võimaldab sadestada kontrollitava paksuse ja keemilise koostisega homogeenseid õhukesi kilesid (ing.k *thin film*) ehk pinda katvaid materjalikihte, näiteks pooljuhtmaterjalist alusele mõnekümne nanomeetri paksust dielektrikukihti (Al_2O_3 , HfO_2 , ZrO_2), metalle (W, Cu), pooljuhte (GaAs, InP, GaP) jne [30, 31]. Ajaliselt lahutatud lähteainete pulssidega ALD peamiseks puuduseks on tahkiskile aeglane kasv, mis on suurusjärgus 0.1 nm tsükli kohta, kuid teatud eritehnikad, näiteks ruumlahutatud aatomkihtsadestamine (ing.k *Spatial Atomic Layer Deposition*), võimaldavad kasvukiirusi suurendada kahe suurusjärgu võrra [32]. ALD eeliseks on pinnareaktsioonide iseküllastuvus, mis võimaldab kontrollida kile kasvu aatomkihi täpsusega ning kasvatada konformseid tahkiskilesid [30].

2.1.1 Meetodi põhimõte

Kilede sadestamine ALD meetodil toimub tsükliliselt [29]. Tahkiskilede sünteesimiseks kasutatakse kõige lihtsamal juhul kahte lähteainet ning inertset kandegaasi. Metalloksiidi kasvatamisel on metalli lähteaineks kas anorgaaniline või orgaaniline ühend, milles metalli aatomit ümbritsevad vastavalt anorgaanilised (näiteks Cl^- , I^- , Br^-) või orgaanilised ligandid (näiteks metüül-, tsüklopentadienüül-, etoksüül rühm) [31]. Teise lähteainena kasutatakse hapnikku sisaldavat ühendit, milleks on tüüpiliselt vesi (H_2O), molekulaarne hapnik (O_2), osoon (O_3) või vesinikperoksiid (H_2O_2). Inertse kandegaasina kasutatakse lämmastikku (N_2) või argooni (Ar). Tsükkel koosneb tavaliselt neljast etapist [29]. Esimeses etapis juhitakse kandegaasi abil kasvukambris ühte gaasifaasis lähteainet, kuni tasakaaluline monokiht ehk üks kiht aatomeid või molekule, peaks olema kasvualusele kemisorbeerunud ning pinnareaktsioon lõppenud. Tavaliselt püütakse saada optimaalne pinna kaetus, samas sageli saavutatakse monokihi keemiline adsorptsioon mitme tsükli läbimisel. Lähteaine valitakse nii, et selle molekulid ei reageeriks omavahel ega pinnatsentritega, mida nad tekitavad. Teises

etapis puhastatakse kasvukamber üleliigsest lähteainest ning pinnareaktsioonide tulemusena tekkinud gaasilistest ühenditest, juhtides sellest läbi puhast kandegaasi. Kolmanda etapi käigus juhitakse kambris teist gaasifaasis lähteainet, mis reageerib eelnevalt kemisorbeerunud kihiga. Siinkohal on oluline, et pind ei passiveeruks ehk järgneva lähteaine molekulide jaoks sobivate adsorptsioonikohtade arv ei väheneks drastiliselt, sest vastasel juhul pole kile edasine kasv võimalik. Neljandas etapis toimuvad samad protsessid, mis teises.

Kile ühtlase kasvu tagamiseks ei või aurustunud lähteained kandegaasiga reageerida. Samuti ei tohiks lähteainete aurud samaaegselt kasvukambris jõuda ning aurufaasis reageerida (homogeenne kasv), sest sellisel moel alusele sadestunud ühendid vähendavad kile ühtlust. Reaktsioonid peaksid toimuma ainult alusega (heterogeenne kasv) tagades sellega kile homogeensuse. Iga tsükli jooksul kasvab kindla paksusega kiht soovitud materjali ning kile paksuse määrab tsüklite arv - mida rohkem tsükleid, seda paksem kile [31]. Ühe tsükli ajaline kestvus määratakse arvestades lähteaineosakeste reaktiivsust ja mõõtmeid ning aluse pinna kuju. Mida väiksem ja reaktiivsem osake ning siledam pind, seda lühemat tsükliaga saab kasutada. Lisaks sõltub tsükli pikkuse valik ka reaktori ehitusest ja selles sees olevast rõhust, kasvualuse temperatuurist ning kandegaasi voolukiirusest. Ajaliselt lahutatud lähteainete pulssidega ALD puhul on ühe tsükli pikkus hästi toimiva protsessi jaoks tavaliselt sekundi suurusjärgus, kuid võib olla ka lühem või oluliselt pikem [29].



Joonis 2. Aatomkihtsadestamise põhimõtteskeem ZrCl_4 ja H_2O protsessi näitel (kaheastmeline asendusreaktsioon). HfCl_4 protsess on identne eeltooduga. Sulgudes toodud tähised (p) ja (g) tähistavad vastavalt pinda ning gaasilises faasis ainet. [29, 33]

Kilede sadestamine toimub üldjuhul eelvaakumis (1-10 mbar), sest normaaltingimustest madalamatel rõhkudel on materjalide sublimeerumistemperatuur väiksem. Samuti kasutatakse kõrgendatud temperatuure suurendamiseks lähteainete tasakaalulist aururõhku. Kuna antud töös lähteainetena kasutatud $ZrCl_4$ ja $HfCl_4$ kolmikpunkt on kõrgemal rõhul kui atmosfääri rõhk, siis alles temperatuuri märkimisväärselt tõstes hakkavad lähteained sublimeeruma [34]. Igas ALD protsessis valitakse aurustustemperatuurid vastavalt lähteainetele ning reaktori töö rõhule.

Lähteainete reaktsioone pinnaga mõjutab oluliselt kasvutemperatuur ehk kasvualuse temperatuur kilede sadestamise ajal. Liiga madala kasvukambri temperatuuri korral ei pruugi lähteained alusega reageerida ning võivad kondenseeruda reaktori seintele ning alusele. Samas liiga kõrgetel temperatuuridel võivad lähteained laguneda või kasvualuse pinnalt desorbeeruda. Seetõttu iseloomustab mitmeid ALD protsesse määratletav temperatuuriaken, kus kilekasv on vähesõltuv või mittesõltuv temperatuurist [29].

2.2 Spektroskoopiline ellipsomeetria

Spektroskoopiline ellipsomeetria (SE) on kiire, täpne ja uuritavat objekti mitte kahjustav optiline mõõtmismeetod, mis põhineb valguse peegeldumisel ja neeldumisel uuritavas objektis. Meetodi aluseks on fakt, et tulenevalt neeldumisest muutub valguse polarisatsioon peegeldumisel, olles peale peegeldumist üldjuhul elliptiline. SE saadud informatsioon on funktsioon pealelangeva valguse kvandi energiast (lainepikkusest) ning selle abil on võimalik täpselt ja kiirelt määrata õhukese tahkiskile paksust, murdumisnäitajat ning neeldumiskoeffitsienti.

2.2.1 Teooria

Valgus kui elektromagnetlaineline koosneb elektrivälja \mathbf{E} vektorist, mis on risti laine levimise suunaga ja magnetvälja \mathbf{B} vektorist, mis on omakorda risti elektrivälja vektoriga. Kuna valguse polarisatsioon on defineeritud elektrivälja järgi, siis magnetvälja edaspidi ei käsitleta.

Polarisatsioon on lainete võnkumissuunda kirjeldav parameeter. Laineid, millel on eelistatud võnkesuund võime lugeda polariseerituteks. Polarisatsiooni kirjeldamise lihtsustamiseks jagame elektromagnetlaineline \mathbf{E} vektori kindla suuna ja sagedusega sinusoidaalselt mingil tasapinnal võnkuvateks komponentideks. Erinevate polarisatsiooni liikide võrdlemiseks vaatleme komponentide faasivahet (Δ) ning amplituude (E_s ja E_p). Lineaarselt 45° asimuudiga polariseeritud valguse puhul $E_s = E_p$; $\Delta = 0^\circ$, ringpolariseeritud valguse puhul $E_s = E_p$; $\Delta = 90^\circ$ ning elliptiliselt polariseeritud valguse puhul $E_s \neq E_p$; $\Delta \neq 90^\circ$; $\Delta \neq 0^\circ$.

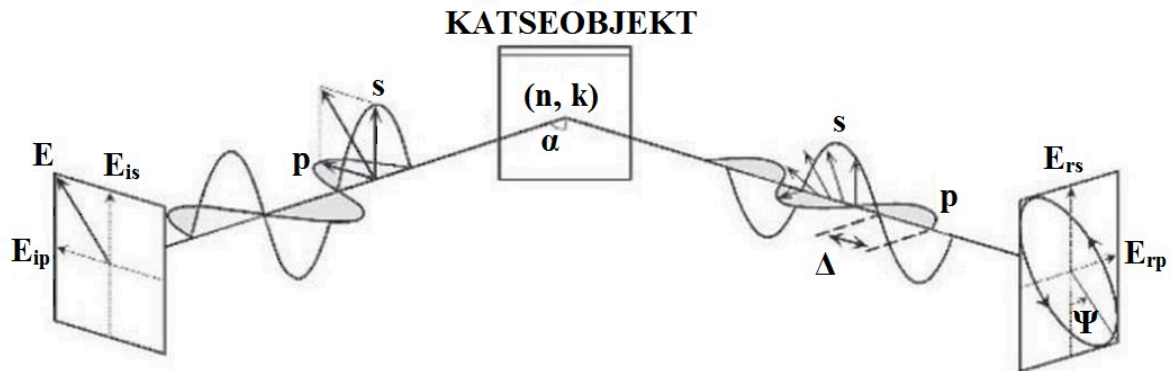
Ellipsomeeter mõõdab kahte füüsikalist suurust – Ψ (psii) ja Δ (delta) - mis tähistavad vastavalt p - ja s -polariseeritud komponentide ehk paralleelselt (sak.k *p-parallel*) ja risti (sak.k *s-senkrecht*) langemistasandiga asetsevate elektrivälja komponentide amplituudide suhet (Ψ) ning faasivahet (Δ). Suurused Ψ ja Δ on defineeritud p - ja s -polariseeritud komponentide peegelduskoefitsientide kaudu:

$$\rho \equiv \tan(\Psi) e^{i\Delta} \equiv R_p/R_s. \quad (1)$$

Peegelduskoefitsiendid (R) on defineeritud kui peegeldunud (ing.k *r-reflected*) ja pealelanguvad (ing.k *i-incident*) elektriväljade tugevuste suhe:

$$R_p \equiv E_{rp}/E_{ip}; R_s \equiv E_{rs}/E_{is}. \quad (2)$$

Spektroskoopilises ellipsomeetrias mõõdetakse Ψ ja Δ spektreid, muutes uuritavale objektile pealelangeva valguse kvandi energiat [35].



Joonis 3. Ellipsomeetria mõõtmispõhimõte. [35]

2.2.2 Mõõtmistulemuste analüüs ja dispersioonimudelid

Eeldades, et katseobjekt koosneb ühest kihist ja analüsaatorisse jõuab ainult pinnalt peegeldunud valguskiir, on peegelduskoefitsientide suhet võimalik avaldada *Fresnel'*i võrrandite kaudu järgmiselt:

$$R_p/R_s = \left(\frac{N_2 \cos \alpha - N_1 \cos \gamma}{N_2 \cos \alpha + N_1 \cos \gamma} \right) / \left(\frac{N_1 \cos \alpha - N_2 \cos \gamma}{N_1 \cos \alpha + N_2 \cos \gamma} \right). \quad (3)$$

Suurused N_1 ja N_2 on vastavalt ümbritseva keskkonna ja katseobjekti kompleksed murdumisnäitajad ($N = n + i\kappa$, kus n on murdumisnäitaja, mis iseloomustab elektromagnetlainete faasikiiruse muutust aines ning κ on neeldumiskoefitsient, mis

iseloomustab elektromagnetlainete nõrgenemist aines). α on valguse langemisnurk ja γ on valguse murdumisnurk. Kahe keskkonna murdumisnäitajate omavahelise seose määrab *Snell*'i seadus (defineeritud mitteneelavate materjalide jaoks):

$$n_1 \sin \alpha = n_2 \sin \gamma. \quad (4)$$

Murdumisnäitaja on elektromagnetlainete faasikiirustega (v_1, v_2) või lainepikkustega (λ_1, λ_2) eri keskkondades seotud vastavalt:

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \gamma} = \frac{v_1}{v_2} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \frac{n_2}{n_1}. \quad (5)$$

Ühekordne *Fresnel*'i võrrandi kasutamine kehtib ainult juhul, kus objekti tagumise külje (valguskiire sisenemise suhtes) mõju on tühine ehk sellelt peegeldunud kiired on oluliselt hajunud ega jõua analüsaatorisse. Alusele sadestatud kilede puhul jõuab analüsaatorisse informatsioon mitmekordsetest peegeldustest ning neid tuleb arvestada (Lisa 2 – Joonis 3). Kuna murdumisnäitaja muutub sõltuvalt lainepikkusest, tuleb kasutada ka mõnda teadaolevat dispersioonimudelit.

Antud töös on kasutatud empiirilist kuue parameetrilist *Cauchy* dispersioonimudelit, mis sobib dielektrikute, pooljuhtide ja läbipaistvate materjalide kirjeldamiseks nähtava- või ultravioletse valguse piirkonnas juhul, kui atomaarset polarisatsiooni võib eirata. Murdumisnäitaja ja neeldumiskoeffitsiendi sõltuvused lainepikkusest võib esitada järgmiselt:

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}; \quad \kappa(\lambda) = D + \frac{E}{\lambda^2} + \frac{F}{\lambda^4}. \quad (6)$$

Suurused n ja κ on vastavalt murdumisnäitaja ja neeldumiskoeffitsient ning A, B, C, D, E ja F on koeffitsiendid, mida saab määrata lähendades valemeid mõõdetud $\tan(\Psi)$ ja $\cos(\Delta)$ kõveratele. Ränialuse dispersioonikõverad sisaldasid modelleerimiseks kasutatud programmis.

Tahkiskile paksus määratakse ümbritsev keskkond-kile ja kile-alus lahutuspinna peegelduvate kiirte interferentsi kaudu, mis võib tulenevalt liitumisel esinevast faasivahest (Δ) olla nii konstruktiivne kui ka destruktiivne. Kuna faasivahe tekib kilet läbiva kiire optilise teepikkuse erinevuse tõttu võrreldes pinnalt peegeldunud kiirega, siis on võimalik määrata ka tahkiskile paksust. Peegeldusel nii õhk-kile kui ka kile-alus piirpinnal tekkivad faasimuutused võtab modelleerimiseks kasutatud programm arvesse.

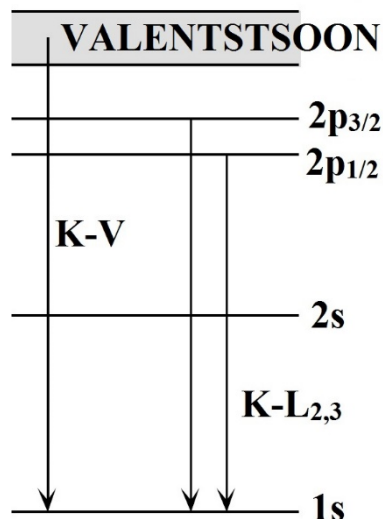
2.3 Röntgenfluorestsentsmeetod

Röntgenfluorestsentspektroskoopia (XRF) on meetod materjali elemendilise koostise määramiseks. Meetod on enamike materjalide jaoks mittedestruktiivne, küllaltki kiire ning ei vaja enamasti proovide ettevalmistust, sobides tahkete, vedelate ja pulbriliste proovide uurimiseks. XRF abil on kvalitatiivselt kui ka kvantitatiivselt võimalik määrata keemiliste elementide sisaldust alates berülliumist (${}^4\text{Be}$) kuni uraanini (${}_{92}\text{U}$).

2.3.1 Tööpõhimõte

Kiiritades uuritavat objekti röntgenkiirgusega, võivad selles sisalduvad aatomid ergastuda. Kui footoni energia on piisav tuumaga tugevalt seotud sisekihi elektroni väljalöömiseks, muutub aatom ebastabiilseks ning elektron langeb kõrgema energiaga nivoolt täitmata orbitaalile (Joonis 4). Ülemineku käigus võib kiirguda foton. Kiirgunud footoni energia on võrdne madalamale elektronihile siirdunud elektroni alg- ja lõppolekutele vastavate energiatega.

Sellist fluorestsentskiirgust ehk sekundaarkiirgust nimetatakse elemendi karakterseks röntgenkiirguseks, sest energiatega erinevus kindlate nivoode vahel mistahes elemendis on alati sama ehk iseloomulik antud keemilisele elemendile. Määrates sekundaarkiirguse footonite energia (lainepikkuse) on võimalik identifitseerida proovis erinevaid keemilisi elemente ehk analüüsida proovi kvalitatiivselt. Lisaks on võimalik teostada ka kvantitatiivset analüüsi.



Joonis 4. Elektronide üleminekud aatomis. [36]

Röntgentorust lähtuv primaarne röntgenkiirgus ei löö elektrone välja ainult kõige väiksema energiaga elektronkihist, vaid ka tuumast kaugematest kihtidest. Fluorestsentskiirgust tähistatakse vastavalt relakseerunud elektroni alg- ja lõppnivoodele tähtedega K, L, M, N ja O, kus K tähistab aatomi kõige sisemist ehk madalaima energiaga elektronorbitaali (peakvantarv on 1). Aatomi elektronkattesse tekkinud auku täitev elektron võib pärineda mõnelt suurema energiaga nivoolt. Eristamaks elektronide üleminekuid on kasutusele võetud täisarvulised alaindeksid, mis tähistavad alamnivoosid, kust üleminekud toimuvad.

2.4 Röntgendifraktsioonanalüüs

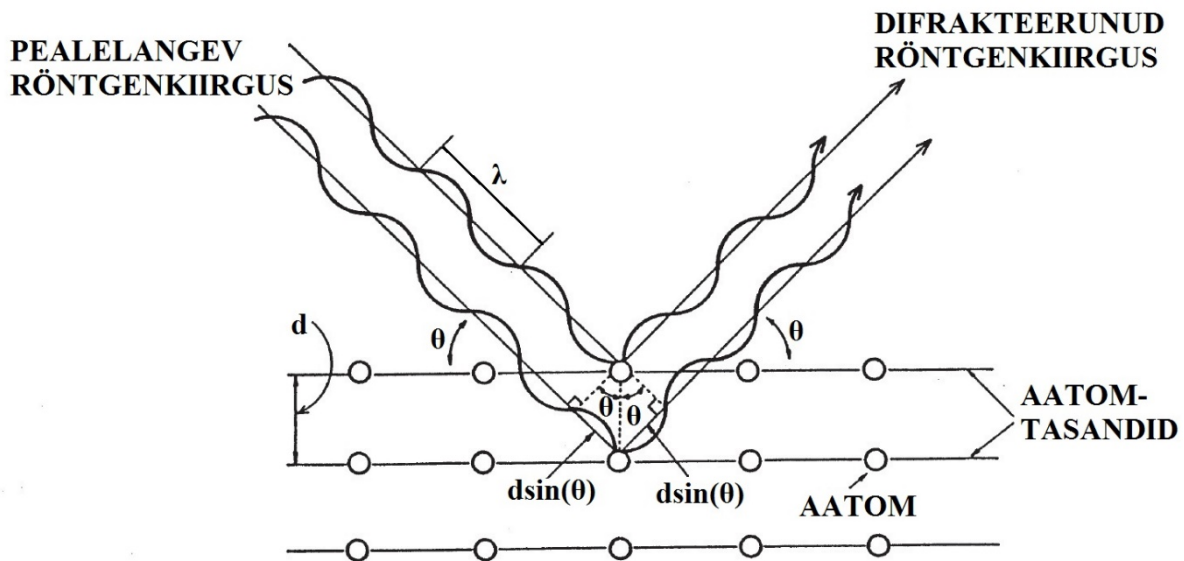
Röntgendifraktsioonanalüüs on mittedestruktiivne spektroskoopiline meetod materjali kristallstruktuuri uurimiseks. Meetodiga on võimalik analüüsida vedelikke, pulbreid ning nii amorfseid kui ka kristallilisi tahkeid aineid. Röntgendifraktsioonanalüüsi eritehnikaid kasutatakse materjali kristalliliste faaside identifitseerimiseks ja nende sisalduse kvantitatiivseks määramiseks. [38, 39]

2.4.1 Teooria

Röntgenkiirguse ja aine aatomiga tugevalt seotud elektroni vastasmõjul ehk elastsel hajumisel tekib koherentne kiirgus, mille lainepikkus on võrdne pealelangeva valguse lainepikkusega. Juhul, kui aines puudub kaugkorrapära, hajub kiirgus igas suunas. Samas kui aines eksisteerib perioodiline kristallvõre, hajub röntgenkiirgus difraktsiooni tõttu aatomtasanditelt eelistatult kindlates suundades ning tekivad difraktsioonimaksimumid ehk refleksid, mida me registreerime difraktsioonanalüüsil (Joonis 5). Difrageerunud kiirte suunda saab hinnata *Bragg*'i valemi abil [38]:

$$2d\sin(\theta) = m\lambda, \quad (7)$$

kus d on aatomtasandite vaheline kaugus, θ on *Bragg*'i nurk ehk langeva röntgenkiirguse ja aatomtasandite vaheline nurk, m on difraktsioonijärk ning λ on primaarkiire lainepikkus. Valemi vasak pool kirjeldab erinevatelt kristallograafilistelt tasanditelt hajunud kiirte vahelist käiguvahet. Kui käiguvahet võrdub täisarvu primaarkiire lainepikkustega, siis lained interfereeruvad konstruktiivselt andes refleksi.



Joonis 5. Röntgenkiirguse difraktsioon aatomtasanditelt. [37]

Muudes suundades hajunud röntgenkiirguse osakaal on väike või puudub. Kuna primaarkiire lainepikkus on eksperimendis määratud ning refleksile vastava *Bragg*'i nurga saab mõõta, on võimalik arvutada kristallvõre erinevate kristallograafiliste tasandite vahekaugused:

$$d = \frac{\lambda}{2\sin(\theta)}, \quad (8)$$

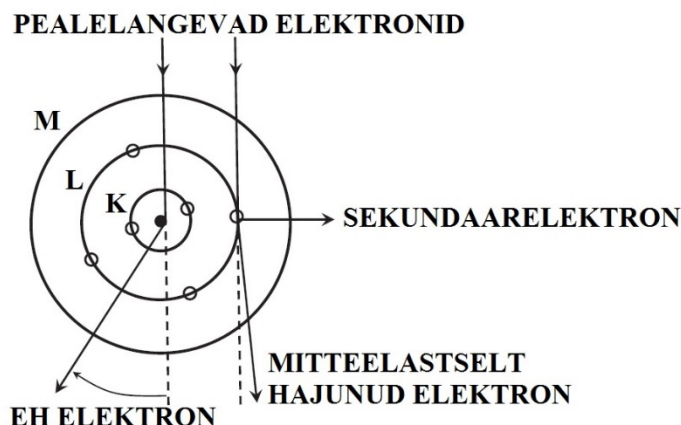
mida saab koos reflekside suhtelise intensiivsusega kasutada kristallvõre tüübi, võreparameetrite ja kristallstruktuuri orientatsiooni kindlaks tegemiseks [38].

2.5 Skaneeriv elektronmikroskoop

Skaneeriv elektronmikroskoop (SEM) on hea ruumilise lahutusvõimega vahend erinevate vaakumkeskkonda taluvate tahkete materjalide morfoloogia karakteriseerimiseks. SEM on võimalik uurida erinevate objektide pinnastruktuuri alates nanomaterjalidest kuni bioloogiliste proovideni. [40]

SEM kasutab objekti pinnast ruumilise kujutise loomiseks elektromagnetiliste läätside abil fokusseeritud elektroniikiirt, mida juhitakse mööda uuritava objekti pinda ehk skaneeritakse. Elektroniikiire ja objekti pinna vaheliste mitteelastsete interaktsioonide tulemusena (aatomite ioniseerimine) tekivad sekundaarelektronid, *Auger*' elektronid ja karakteristlik röntgenkiirgus. Elektroniikiire interaktsioonil pinna-aatomite tuumade elektriväljaga (elastsed interaktsioonid) tekivad tagasihajunud elektronid, mille energia ei ole võrreldes primaarsete elektronidega

märkimisväärselt muutunud (Joonis 6). Lisaks võivad elektronkiire elektronid proovi läbida või selles neelduda. Elektronmikroskoobi signaalidena kujutise tekitamise eesmärgil kasutatakse sekundaarseid ja tagasihajunud elektrone, mida detekteeritakse sobilike detektoritega. [40]



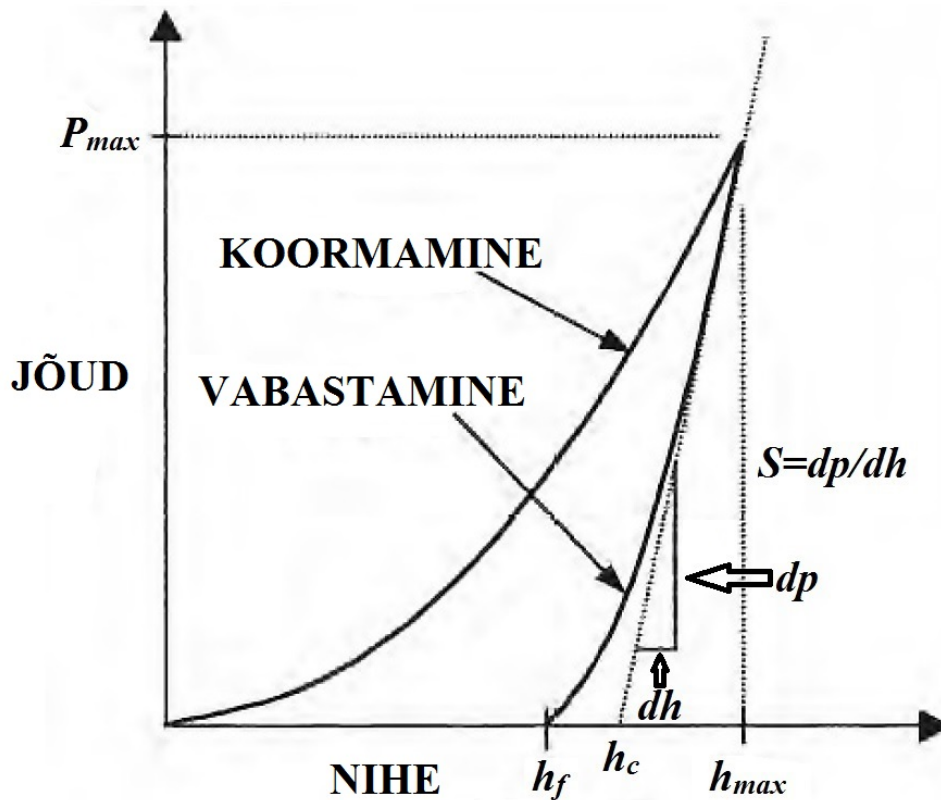
Joonis 6. Elektronide interaktsioon aatomiga. „EH“ tähistab elastselt hajunud elektroni. [40]

2.6 Nanoindenteerimine

Nanoindenteerimist (NI) rakendatakse enamasti materjalide mehaaniliste omaduste määramiseks alla mikromeetrilises skaalas. Enim kasutatakse tehnikat lokaalse kõvaduse ning elastsusmoduli määramiseks, kuid on võimalik uurida ka jääkpingeid, roomavuseparameetreid ning materjalide kõvenemist. Viimased arengud on näidanud, et nanoindenteerimist saab kasutada fundamentaalse materjalifüüsika eksperimentaaluuringutes. Tänu kõrge lahutusvõime ja täpsusega jõu ning indenteerimisteraviku nihke andmetele on võimalik indenteerimise käigus detekteerida diskreetseid nähtusi, näiteks dislokatsioonide alge aktiveerumist, faasiüleminekuid ning nihke ebastabiilsuseid (ing.k *Shear Instability*). [41]

NI käigus mõõdetakse jõudu (P) ja nihet (h) indenteerimisteraviku ehk indenteri pressimisel uuritava materjali pinda (koormamisel) ning sellele järgneval vabastamisel ehk jõu eemaldamisel. Saadud P - h kõvera (Joonis 7) kogu kuju järgi on võimalik eristada erinevaid materjale ning lokaalsete detailide järgi vaadelda indenteerimisteraviku all toimuvaid diskreetseid füüsikalisi nähtuseid.

Surudes teravikku materjali sisse, toimub esmalt uuritava materjali elastne deformatsioon ning teatud jõu ületamisel ka plastne deformatsioon. Eemaldades indenterit objekti suruva jõu, taastub ainult elastselt deformeerunud materjali osa, lükates teravikku materjalist välja, kuid jättes pinda süvendi ehk indenteerimisjälje. Seetõttu on võimalik määrata materjali elastseid ja plastseid omadusi.



Joonis 7. Jõu-nihke kõvera skeem. P_{max} on maksimaalne rakendatav jõud, h_{max} on maksimaalne teraviku nihe materjali sisse, h_f on pinda tekkinud süvendi sügavus peale jõu eemaldamist, kontakti sügavus (h_c) näitab sügavust, mille ulatuses indenter on kontaktis uuritava materjaliga ning kontakti jäikus (ing.k *elastic stiffness of the contact*): $S = dP/dh$ on jõu eemaldamiskõvera algosa pikendamisel saadud sirge tõus. [42]

Kontakti sügavust, mis on tavaliselt erinev teraviku maksimaalsest nihkest materjali sisse, hinnatakse enamasti kasutades valemit:

$$h_c = h - \frac{\varepsilon P}{S}, \quad (9)$$

kus ε on konstant, mis sõltub indenteri geomeetriast. Konstandi ε väärtus on 0.72 koonuste ja 0.75 sfäärade korral. Konkreetne valem põhineb elastse kontakti teorial, kuid töötab hästi ka juhul kui kontakt põhjustab plastse deformatsiooni. Väga pehme materjali puhul on jõu eemaldamise sirge peaaegu, et vertikaalne (väga suur S) ja h_c väga lähedane h_f -le. Perfektse indenteerimisteraviku jaoks on kontaktpindala A funktsioon kontakti sügavusest:

$$A = f(h_c) = 24.56 h_c^2. \quad (10)$$

Uuritava pinna kõvadus (H) määratakse rakendatud jõu (P) ja kontaktpindala (A) kaudu vastavalt:

$$H = \frac{P}{A}. \quad (11)$$

Taandatud mooduli (E_r) väärtus mõõdetakse indenteerimisel:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}S}{2\beta\sqrt{A}}, \quad (12)$$

kus β on konstant, mis sõltub ainult indenteri geometriast ning Berkovich'i indenteerimisteraviku puhul $\beta=1.034$. Konkreetne teravik on valmistatud teemantist ning kolmetahulise püramiidi kujuline, kus nurk tahu ja tipu normaali vahel on 65.27° . Uuritava materjali elastsusmooduli (E) saab arvutada kasutades järgnevat seost:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1 - \nu^2)}{E} + \frac{(1 - \nu_i^2)}{E_i}, \quad (13)$$

kus ν on katseobjekti Poisson'i tegur ning E_i ja ν_i on vastavalt indenteri elastsusmoodul ja Poisson'i tegur. Arvestades, et katseobjekti Poisson'i tegur pole enamikel juhtudel teada, võib kasutada väärtust $\nu = 0.25 \pm 0.1$, mis põhjustab enamike materjalide puhul ainult 5 %-lise määramatuse arvutatud E väärtuses. Teemantist valmistatud indenteerimisteraviku puhul kasutatakse väärtusi $E_i = 1141$ GPa ja $\nu_i = 0.07$ [42].

Konkreetses töös kasutati spetsiifilist NI meetodit *Continuous Stiffness Measurement* (CSM). Määramaks kõvadust ja elastsusmoodulit on vaja teada kontakti jäikust, mis saadakse vabastamise kõvera tõusust maksimaalsel teraviku nihkel materjali sisse. CSM meetod võimaldab pidevat S -i määramist – see saavutatakse rakendades koormamisel väikest teraviku võnkumist. Seega pole täielik jõu eemaldamise osa NI otseselt vajalik ning on võimalik saada H ja E väärtusi funktsioonina teraviku nihkest materjali sisse, mis on väga kasulik substraatidel olevate kilede puhul, kus mehaanilised omadused muutuvad funktsioonina sügavusest. [42]

3. Eksperimendi kirjeldus

3.1 Kilede sadestamine

Kõik sadestamisprotsessid viidi läbi TÜ FI kiletehnoloogia laboris konstrueeritud kuumade seintega läbivoolu tüüpi (ing.k *hot-wall, flow-type*) ALD reaktoris (Lisa 1 - Joonis 1).

Kasvatusalustena kasutatud ruutsentimeetri suuruseid (1 0 0)-orientatsiooniga ränitükid (Si) läbisid neljaetapilise puhastusprotsessi. Esmalt asetati ränialused keeduklaasi, misjärel valati sinna 35 %-lise vesinikperoksiidi (H_2O_2) lahuse ja 95 %-lise väävelhappe (H_2SO_4) lahuse 2:5 segu. Keeduklaasi kuumutati pliidel 80° juures 5 minutit, seejärel eemaldati segu anumast ning keeduklaasi loputati deioniseeritud veega. Teises etapis täideti keeduklaas deioniseeritud veega ning viidi viieks minutiks ultrahelivanni. Kolmandaks viidi ränialused plastikust keeduklaasi kuhu seejärel lisati 7 %-line HF lahus, mis 30 sekundi möödudes sealt eemaldati ning anumast koos ränialustega loputati deioniseeritud veega. Neljandas etapis täideti plastist keeduklaas uuesti deioniseeritud veega ning viidi kaheks minutiks ultrahelivanni. Mikroskoobi alusklaasitükke ning ränioksiidklaasi tükke puhastati ning töödeldi enne kvartsalusele ja reaktoris viimist sarnaselt ränile, jättes vahele HF lahusega etapi. Eelmainitud protsessid on vajalikud aluste puhastamiseks orgaanilistest ühenditest ning Si aluselt oksiidikihi eemaldamiseks. Viimaseks kuivatati objektid kasutades surulämmastikku (N_2) ning tõsteti kvartsalusele, mis asetati seejärel ALD reaktoris. Kasvualuste paigutus kvartsalusel enne reaktoris viimist on kujutatud Lisas 1 Joonisel 2.

ZrO_2 sadestamisreaktsioonide korral olid lähteaineteks ZrCl_4 ja H_2O ning HfO_2 sadestamisreaktsioonide korral olid lähteaineteks HfCl_4 ja H_2O . Tootjateks olid HfCl_4 ja ZrCl_4 puhul vastavalt Merck ja Alfa-Aesar ning lähteainete puhtusastmed oli vastavalt 99.99 % ning 99.9 %. Kõikide sadestuste puhul oli inertseks kandegaasiks N_2 (puhtusaste 99.9995 %). Sadestuskambri temperatuur oli $300 \pm 2^\circ\text{C}$ ning ZrCl_4 ja HfCl_4 pulbriliste lähteainete aurustite temperatuurid olid vastavalt $160 \pm 2^\circ\text{C}$ ja $162 \pm 2^\circ\text{C}$. Reaktori siserõhk varieerus vahemikus 2.20 – 2.40 mbar (220 – 240 Pa). Oksiidide sadestamisel kasutati 5-2-1-5 sekundilist pulsiskeemi. See tähendab, et HfCl_4 ja ZrCl_4 pulsid olid viis sekundit, nendele järgnesid kahe sekundiline puhastuspulss (N_2), ühe sekundiline veeauru pulss ja lõpetuseks viie sekundiline puhastuspulss (N_2).

Esmalt sadestati alustele kasvukiiruste määramiseks mõlemat oksiidi 500 tsüklit, misjärel kasvati kolme erinevat tüüpi kihtstruktuurid. Sadestatud kihtstruktuurid on kirjeldatud Tabelis II.

Tabel II. Kasvatatud tahkiskilede tsüklikeemid ning kasutatud kasvualused.

Tsüklikeem	Tsüklike arv	Kasvualused
$500 \times (\text{HfCl}_4 + \text{H}_2\text{O})$ (edaspidi: $500 \times \text{HfO}_2$)	500 tsüklit	Si (1 0 0)
$500 \times (\text{ZrCl}_4 + \text{H}_2\text{O})$ (edaspidi: $500 \times \text{ZrO}_2$)	500 tsüklit	Si (1 0 0)
$280 \times [2 \times (\text{HfCl}_4 + \text{H}_2\text{O}) + 2 \times (\text{ZrCl}_4 + \text{H}_2\text{O})]$ 560 kihiline HfO_2 ja ZrO_2 kihtstruktuur (edaspidi: $280 \times (2 \times \text{HfO}_2 + 2 \times \text{ZrO}_2)$)	1120 tsüklit	Si (1 0 0); SiO_2 klaas; mikroskoobi alusklaas
$70 \times [8 \times (\text{HfCl}_4 + \text{H}_2\text{O}) + 8 \times (\text{ZrCl}_4 + \text{H}_2\text{O})]$ 140 kihiline HfO_2 ja ZrO_2 kihtstruktuur (edaspidi: $70 \times (8 \times \text{HfO}_2 + 8 \times \text{ZrO}_2)$)	1120 tsüklit	Si (1 0 0); SiO_2 klaas; mikroskoobi alusklaas
$22 \times [25 \times (\text{HfCl}_4 + \text{H}_2\text{O}) + 25 \times (\text{ZrCl}_4 + \text{H}_2\text{O})]$ 44 kihiline HfO_2 ja ZrO_2 kihtstruktuur (edaspidi: 22 $\times (25 \times \text{HfO}_2 + 25 \times \text{ZrO}_2)$)	1100 tsüklit	Si (1 0 0); SiO_2 klaas; mikroskoobi alusklaas

Kõik kiled sadestati töö autori Mikk Kulli poolt TÜ FI kiletehnoloogia labori teadur Taivo Jõgiaasa juhendamisel. Kasvualuste eeltöötuse eest kandis hoolt TÜ FI kiletehnoloogia labori insener Alma-Asta Kiisler.

3.2 Spektroskoopiline ellipsomeetria

Kilede paksuse, optiliste konstantide (n , κ) ning dispersioonikõverate määramiseks kasutati TÜFI kiletehnoloogia laboris asuvat SE SEMILAB GES-5E (Lisa 2 – Joonis 4). Katseobjektidele pealelangeva valguse langemisnurk valiti selliselt, et mõõtmise tundlikkus oleks võimalikult hea. Selline langemisnurk sõltub küll uuritava objekti materjalist, kuid Si - SiO_2 aluste puhul kasutatakse üldiselt nurka vahemikus 70° kuni 80° , mis vastaks rästi

Brewster'i nurgale, mille korral langemistasandis lineaarselt polariseeritud valgus ei peegeldu ning erinevus peegelduskoefitsientide vahel on maksimaalne [35]. Konkreetse töö raames teostatud katsetes olid nii valgusallika kui ka detektori poolse goniomeetri õla nurgad pinnanormaali suhtes 70° ehk valguse langemisnurk oli 70° . Mõõtmistel kasutati Si alustel olevaid tahkiskilesid ning kile materjali dispersiooni kirjeldamiseks valiti *Cauchy* mudel. Kile paksuse ja dispersiooni funktsionaalse kuju lähendamisel mõõdetud spektritele oli korrelatsioonikordaja ruut (R^2) kõigi kilede puhul suurem kui 0.999. Modelleerimist teostati lainepikkuste vahemikus 257 – 970 nm.

Kõik mõõtmised SE-ga teostas töö autor Mikk Kull.

3.3 Röntgenfluorestsents

Ränialustel kilede XRF analüüsid viidi läbi TÜ FI kiletehnoloogia laboris asuva Rigaku™ ZSX-400 lainedispersiivse spektromeetriga (Lisa 3 – Joonis 6). Hafniumi ja tsirkooniumi tuvastamiseks kasutati LiF (2 0 0) analüüsivat kristalli ning kloori (Cl) ja hapniku (O) tuvastamiseks kasutati vastavalt germaaniumi (Ge) (1 1 1) analüüsivat kristalli ning sünteetilist analüsaatorkristalli koodiga RX40. Analüüsil kasutati ringkujulist ava diameetriga 10 mm. See tähendab, et signaali koguti objekti 78.5 mm^2 suuruselt alalt. Hafniumi tuvastati L_3 - M_5 joone järgi ning tsirkooniumi, hapniku ja kloori K- L_3 joonte järgi. Elementide mooliprotsente mõõdeti Si alusel.

Kõik XRF mõõtmised teostas töö autor Mikk Kull TÜ FI kiletehnoloogia labori insener Peeter Ritslaidi juhendamisel.

3.4 Röntgendifraktsioonanalüüs

Ränialustel kilede XRD mõõtmised viidi läbi TÜ FI kiletehnoloogia laboris asuva Rigaku™ SmartLab röntgendifraktomeetriga (Lisa 4 – Joonis 7), millega on võimalik sooritada erinevat liiki mõõtmisi, sealhulgas ka paralleelkiirte geomeetriaga XRD analüüsi (Lisa 4), mida kasutati ka konkreetse töö. Mõõtmisel kasutati Cu K- L_3 röntgentoru (kiirgus lainepikkusega 1.54 \AA), mille voolutugevus oli 200 mA ning pinge 45 kV. Difraktsiooninurga (2θ) vahemik oli mõõtmistel 15° kuni 65° . Algseid difraktsiooniandmeid töödeldi programmiga AXES (3.1 prof). Saadud silutud difraktogrammide analüüsil kasutati pulberdifraktsiooni andmebaasi (ing.k *Powder Diffraction File* – PDF).

Kõik XRD mõõtmised teostas töö autor Mikk Kull TÜ FI kiletehnoloogia labori vanemteadur dr. Hugo Mändari juhendamisel.

3.5 Skaneeriv elektronmikroskoop

Kilede paksuse ja pinna morfoloogia uurimiseks SiO_2 klaasil ja ränialustel kasutati SEM. Ülesvõtete tegemiseks kasutati TÜ FI asuvat FEI Helios Nanolab 600 seadet. SiO_2 klaasist alused ja ränialused kinnitati hoidiku külge kahepoolse süsinikteibiga, mida on lihtne ja kiire kasutada. Elektronkiire kiirendav pinge oli 10 kV ning ülesvõtteid tehti ränialustelt pealtvaates ja pooleks murtud mõlemat tüüpi aluste servadelt, hindamaks vastavalt kilede pinna morfoloogiat ja kilede paksust. Uuritavateks objektideks olid kolme erineva tsükli skeemiga kihtstruktuurid.

Kõik SEM-ga tehtud pinna morfoloogia ja kile paksuse uuringud viis läbi TÜ FI kiletehnoloogia labori doktorant Helina Seemen.

3.6 Nanoindenteerimine

SiO_2 alusele sadestatud kihtstruktuuride ning aluse enda elastsusmoodulid ja kõvadused määrati Läti Ülikooli Tahkisefüüsika Instituudis asuva seadmega Agilent Technologies Nano Indenter G200. NI kasutati CSM meetodit, kõigi uuritavate objektide puhul oli maksimaalne indenteerimissügavus ~ 700 nm ning maksimaalne jõud ~ 55 mN. NI viis läbi dr. Roberts Zabels Läti Ülikooli Tahkisefüüsika Instituudist.

4. Tulemuste analüüs

4.1 Kilede elementkoostise, paksuse ja kasvukiiruste hinnangud

Kõikidele Tabelis II esitatud ALD kiledele tehti elementkoostise määramiseks XRF mõõtmised. Saadud tulemused (Tabel III) näitavad keemiliste elementide keskmistatud mooliprotsente 78.5 mm^2 suurusel analüüsitaval pinnal. Kuna lähteainetena kasutati Cl sisaldavaid ühendeid, siis võib tahkiskiledes esineda väikeseid koguseid Cl. Lisaks võib kiledes tulenevalt lähteainena H_2O kasutamisest sisalduda H, mida XRF kasutades pole võimalik määrata, kuid mis võib põhjustada defekte, metall-O asemel O-H sidemeid ning Cl reageerides moodustada HCl, mis võib olla söövitava toimega.

Tabel III. Röntgenfluorestsentspektromeetriga määratud keemiliste elementide mooliprotsendid ning (Zr+Hf)/O moolisuhted mõõdetuna Si aluselt.

	Zr (%)	Hf (%)	O (%)	Cl (%)	Suhe (Hf + Zr)/O
$500 \times \text{HfO}_2$	-	31.2 ± 0.1	68.4 ± 0.1	0.3 ± 0.1	0.46
$500 \times \text{ZrO}_2$	32.5 ± 0.1	-	67.0 ± 0.1	0.5 ± 0.1	0.49
$280 \times (2 \times \text{HfO}_2 + 2 \times \text{ZrO}_2)$	15.8 ± 0.1	12.2 ± 0.1	71.6 ± 0.1	0.3 ± 0.1	0.39
$70 \times (8 \times \text{HfO}_2 + 8 \times \text{ZrO}_2)$	17.0 ± 0.1	12.0 ± 0.1	70.6 ± 0.1	0.4 ± 0.1	0.41
$22 \times (25 \times \text{HfO}_2 + 25 \times \text{ZrO}_2)$	23.5 ± 0.1	6.6 ± 0.1	69.3 ± 0.1	0.5 ± 0.1	0.44

Tabelis III toodud andmeid sai kasutada sadestatud oksiidide stöhhiomeetria, Cl sisalduse ning O liia/puudujäägi hindamiseks. Stöhhiomeetrilistes HfO_2 ja ZrO_2 on Hf/O ja Zr/O moolisuhted 0.5. Eksperimentaalselt saadud väärtused olid puhaste HfO_2 ja ZrO_2 jaoks vastavalt 0.46 ja 0.49 ning kihtstruktuuride jaoks Tabelis III ülevalt alla liikudes vastavalt 0.39, 0.41 ja 0.44. Eeltoodust on näha, et teoreetilised suhted on suuremad kui eksperimentaalsed, mis näitab O liiasust. Kihi paksuse suurenemisel kihtstruktuuris kasvab Zr ning vähenevad Hf ja O protsentuaalne sisaldus. Cl sisaldus jääb kõigis kihtstruktuurides alla protsendi. Puhta ZrO_2 kile

puhul oli (Hf + Zr)/O suhe väga lähedane teoreetilisele, mis viitab soovitud stöhiomeetria olemasolule. Tabelis IV on tulemused esitatud oksiidideks ümber arvutatutena.

Tabel IV. Röntgenfluorestsentspektromeetriga määratud oksiidide ja liigse O mooliprotsendid ning ZrO₂, HfO₂ moolisuhted mõõdetuna Si aluselt.

	ZrO ₂ (%)	HfO ₂ (%)	O (%)	Cl (%)	Suhe ZrO ₂ /HfO ₂
500 × HfO ₂	-	83.1 ± 0.1	16.0 ± 0.1	0.9 ± 0.1	-
500 × ZrO ₂	92.1 ± 0.1	-	6.4 ± 0.1	1.5 ± 0.1	-
280 × (2 × HfO ₂ + 2 × ZrO ₂)	36.0 ± 0.1	27.8 ± 0.1	35.4 ± 0.1	0.7 ± 0.1	1.3
70 × (8 × HfO ₂ + 8 × ZrO ₂)	40.4 ± 0.1	28.6 ± 0.1	30.0 ± 0.1	1.0 ± 0.1	1.4
22 × (25 × HfO ₂ + 25 × ZrO ₂)	59.6 ± 0.1	16.8 ± 0.1	22.4 ± 0.1	1.2 ± 0.1	3.5

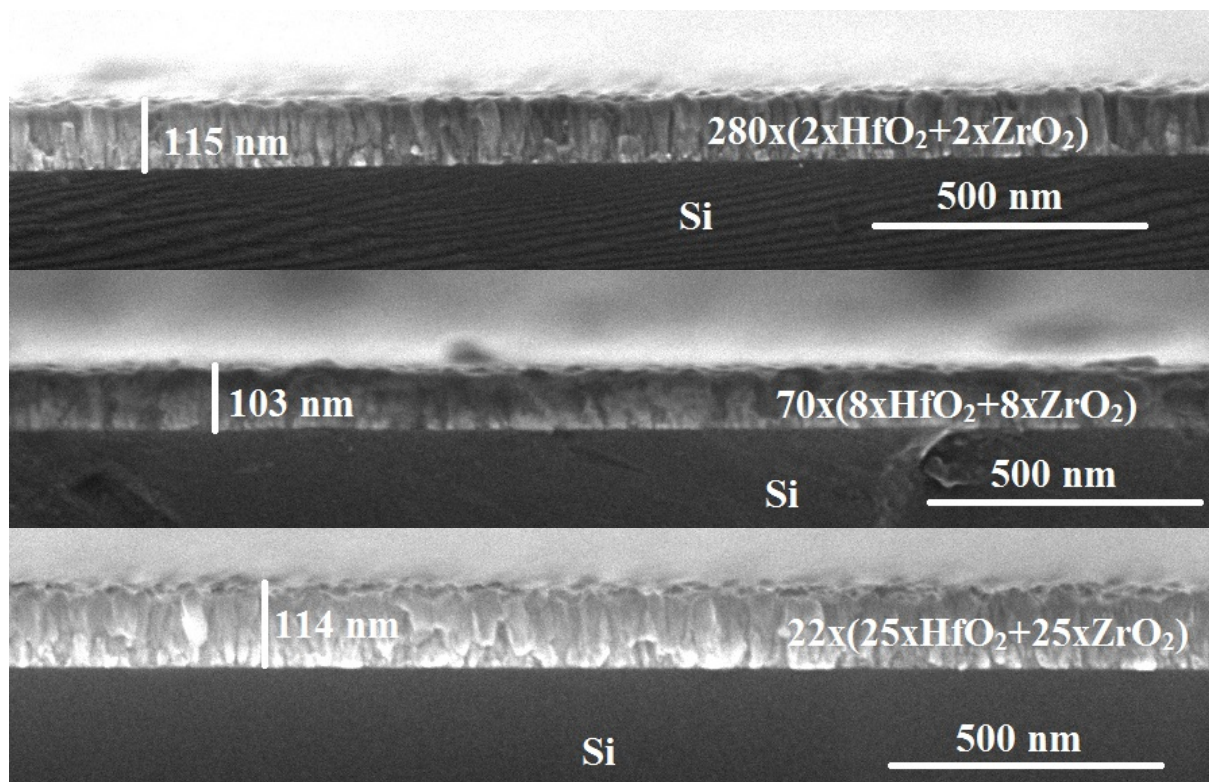
Tabelis III ja IV toodud tulemustest on näha, et kiledes esines mittesooovitavat Cl ja liias O, mis viitab H võimalikule olemasolule kiles ehk pinnareaktsioonide produkti HCl ja lähteaine H₂O osalisele sisse jäämisele kasvanud tahkisesse. Osa mõõdetud O sisaldusest võib pärineda ka Si aluse pinnal olnud oksiidikihist (SiO₂), kuid ellipsomeetriga ei olnud seda võimalik tuvastada. 22 × (25 × HfO₂ + 25 × ZrO₂) tsükli skeemiga kihtstruktuuri puhul täheldatav väiksem HfO₂ sisaldus kui teistel kihtstruktuuridel, mida võib põhjendada HfO₂ aeglasema kasvuga paksemale ZrO₂ kihile.

Kõikide kasvatatud tahkiskilede paksuse ja kasvukiiruse hindamiseks kasutati spektroskoopilist ellipsomeetriat (Tabel V). Keskmised kasvukiirused arvutati jagades mõõdetud paksuse tsükli arvuga. Saadud puhaste HfO₂ ja ZrO₂ kasvukiirused olid sarnased kirjanduses toodud tulemustega, mis olid vastavalt 0.17 ja 0.13 nm tsükli kohta [43, 44]. Tabelis V toodud väärtustest on näha, et kihtstruktuuride korral olid kasvukiirused väiksemad, kui puhaste oksiidide puhul. See võib tuleneda sellest, et alusmaterjal mõjutab kasvukiirust kile kasvu algfaasis tugevasti, mistõttu kasvas üks oksiid teise peale aeglasemalt, kui ta oleks kasvanud sama oksidi peale. SE ja XRF tulemused on omavahel kooskõlas.

Tabel V. Spektroskoopilise ellipsomeetriga mõõdetud tahkiskilede paksused ja arvutatud kasvukiirused.

	Paksus (nm)	Tsüklite arv (tsüklit)	Kasvukiirus (nm/tsükkel)
$500 \times \text{HfO}_2$	64 ± 1	500	0.13 ± 0.01
$500 \times \text{ZrO}_2$	59 ± 1	500	0.12 ± 0.01
$280 \times (2 \times \text{HfO}_2 + 2 \times \text{ZrO}_2)$	105 ± 1	1120	0.09 ± 0.01
$70 \times (8 \times \text{HfO}_2 + 8 \times \text{ZrO}_2)$	109 ± 1	1120	0.10 ± 0.01
$22 \times (25 \times \text{HfO}_2 + 25 \times \text{ZrO}_2)$	102 ± 1	1100	0.09 ± 0.01

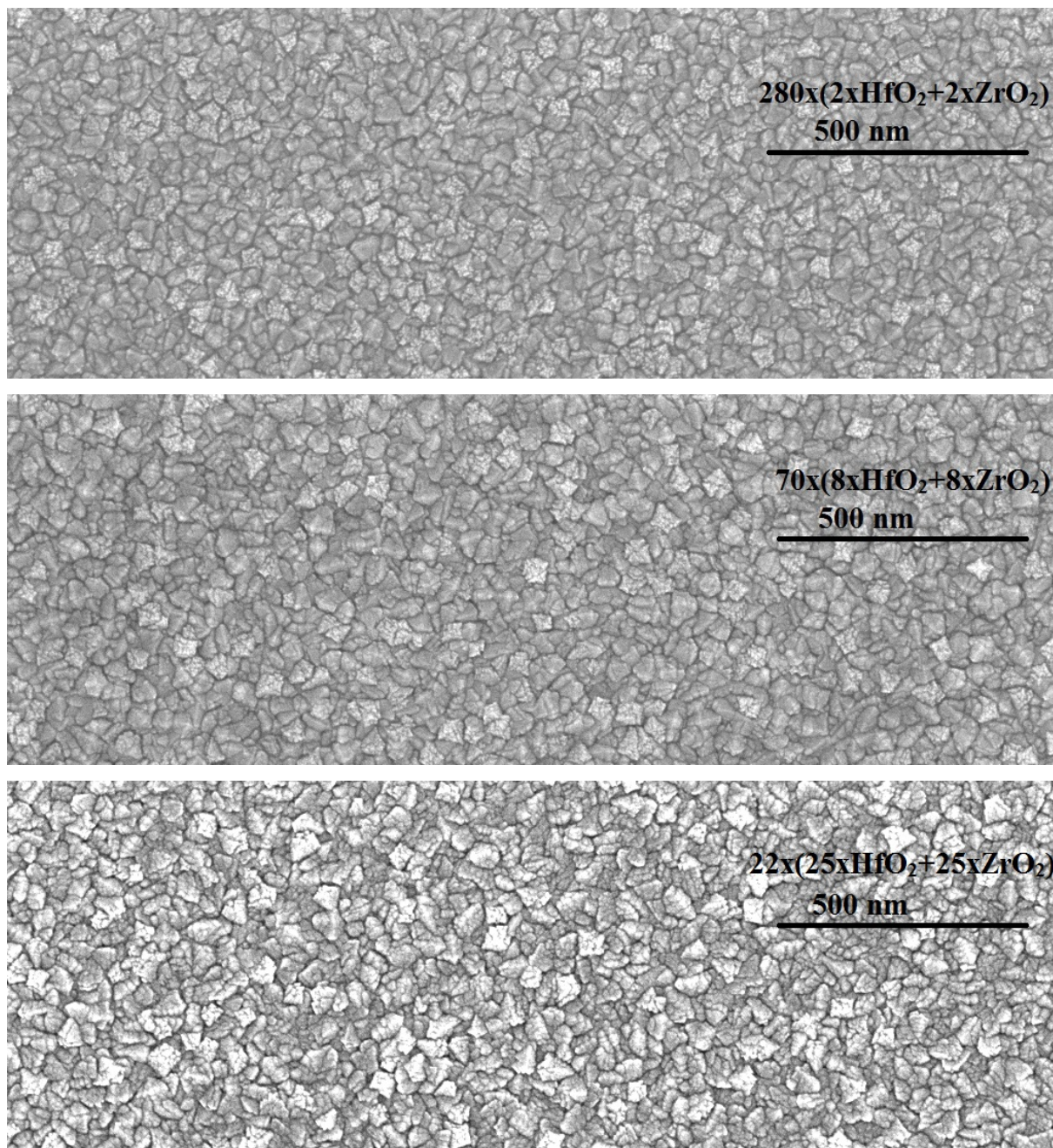
Lisaks SE abil saadud kihtstruktuuride paksuste väärtustele, leiti kilede paksusehinnangud ka SEM abil. Selleks murti Si alused katki ja vaadati neid külje pealt (Joonis 8). SEM abil saadud paksuse hinnangud on samas suurusjärgus SE tulemustega ning Jooniselt 8 on näha, et kasvatatud kiled on ühtlased ja konformsed.



Joonis 8. Si alusel objektide servadelt saadud SEM kujutised.

4.2 Pinna morfoloogia

SEM-ga sooritati objektide pinnavaatlused võimaldamaks hinnata sadestatud kihtstruktuuride pinna morfoloogiat (Joonis 9).

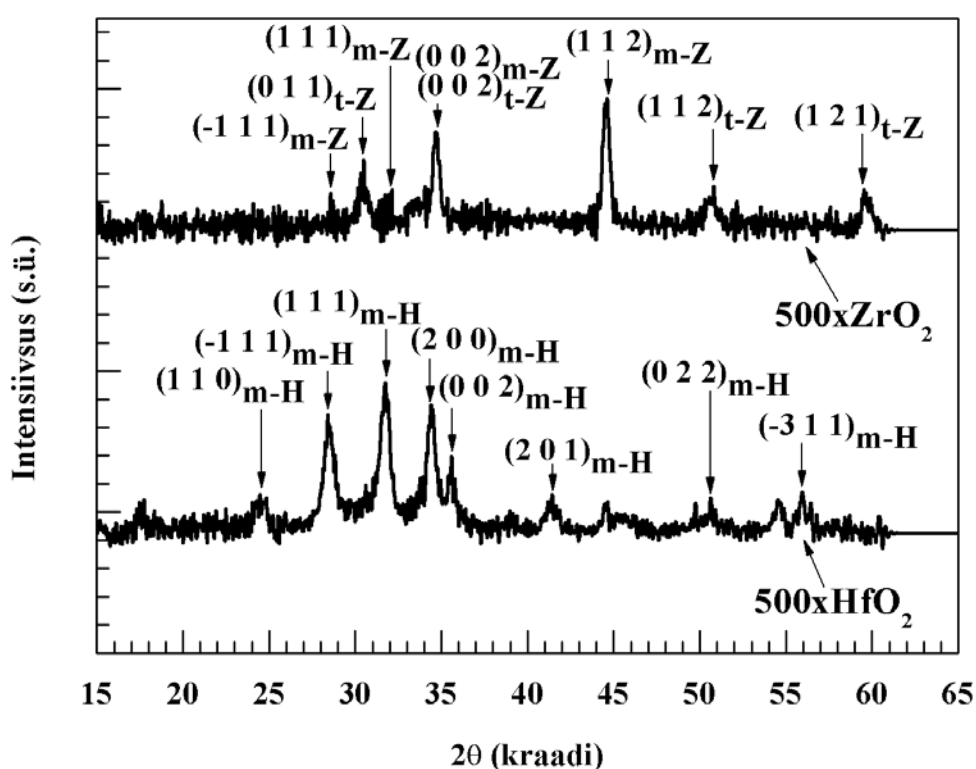


Joonis 9. Ränialusel objektide $280 \times (2 \times \text{HfO}_2 + 2 \times \text{ZrO}_2)$; $70 \times (8 \times \text{HfO}_2 + 8 \times \text{ZrO}_2)$; $22 \times (25 \times \text{HfO}_2 + 25 \times \text{ZrO}_2)$ pinnalt saadud SEM kujutised.

Visuaalselt tunduvad kõigi kolme objekti pinnad olevat üsna sarnased, näha on terade (ing.k *grain*) moodustumist. Kiled on ühtlased ning ei ole võimalik täheldada auke (vaata ka Joonis 8) ega saarelist kasvu.

4.3 Röntgenstruktuuranalüüs

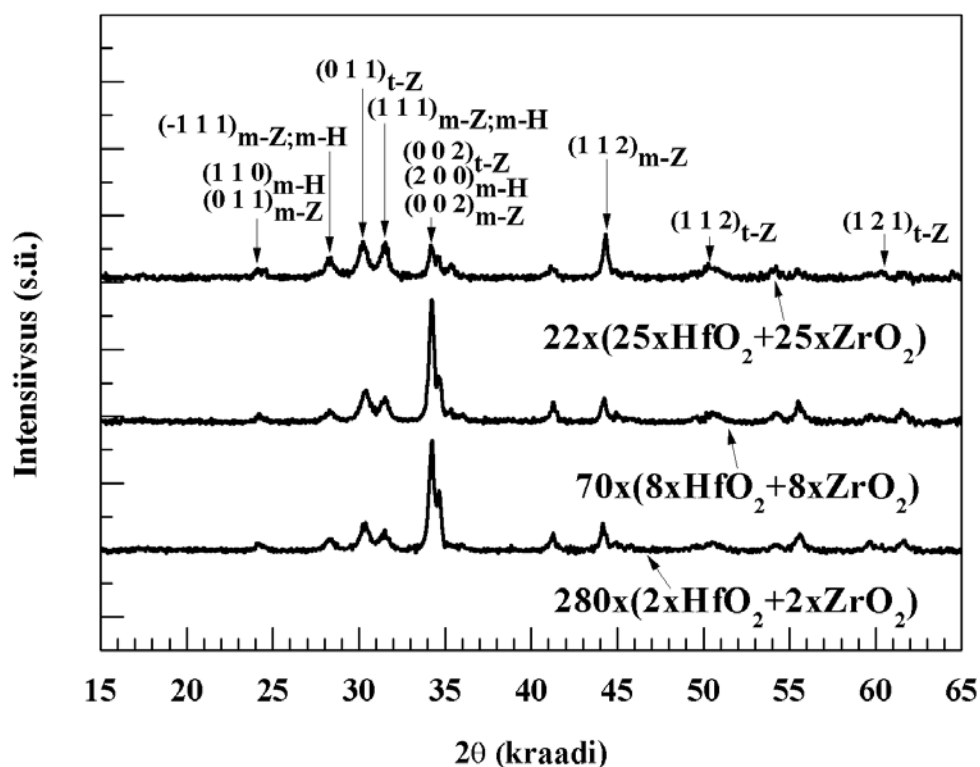
Kilestruktuure analüüsiti XRD meetodil paralleelkiirte optikaga ning registreeritud difraktogrammid on toodud Joonistel 10 ja 11. Röntgendifraktsioonanalüüsist selgus, et kõik kiled sisaldasid sadestusjärgselt vähemalt ühte kristallilist faasi. Kasutatud paralleelkiirte (PB) geomeetriaga registreeritakse pinnaga paralleelsete võretasandite refleksid ning pinnaga risti olevaid tasandeid ei „nähta“. Indekseerimisel on ära märgitud PDF kaartidel toodud suurimate intensiivsustega refleksid.



Joonis 10. Puhaste oksiidide röntgendifraktogrammid. Refleksid on tähistatud vastava oksiidi kristallstruktuuris esinevate kristallograafiliste tasandite Miller’i indeksitega. Alaindeksid „m“ ja „t“ viitavad vastavalt monokliinsele ja tetragonaalsele faasile.

Puhta ZrO_2 kile difraktogrammil eristus neli difraktsioonimaksimumi 2θ väärtustel 28.2° , 31.5° , 34.2° ja 44.8° , mis vastavad monokliinse ZrO_2 võretasanditele Miller’i indeksitega $(-1\ 1\ 1)$, $(1\ 1\ 1)$, $(0\ 0\ 2)$, $(1\ 1\ 2)$ [PDF kaart 00-036-0420] ning neli difraktsioonimaksimumi 2θ väärtustel 30.3° , 34.8° , 50.4° ja 60.2° , mis vastavad tetragonaalse ZrO_2 võretasanditele $(0\ 1\ 1)$, $(0\ 0\ 2)$, $(1\ 1\ 2)$ ja $(1\ 2\ 1)$ [PDF kaart 00-050-1089]. Puhta HfO_2 tahkiskile difraktogrammil olid monokliinsele HfO_2 faasile omased piigid. Tähistatud on kaheksa suurima intensiivsustega

refleksi 2θ väärtustel 24.2° , 28.3° , 31.7° , 34.4° , 35.5° , 41.4° , 50.4° ja 55.9° , millele vastavuses on tasandid Miller'i indeksitega (1 1 0), (-1 1 1), (1 1 1), (2 0 0), (0 0 2), (2 0 1), (0 2 2) ja (-3 1 1) [PDF kaart 00-034-0104]. Eeltoodu viitab vastavalt monokliinse ja tetragonaalse ning monokliinse faasi olemasolule puhta ZrO_2 ning HfO_2 kiledes. Kuna kiled on õhukesed ja sellest tulenevalt difraktogrammid mürarikkad, siis on teiste polümorfide võimalikku sisaldust raske hinnata. Samuti kattuvad paljud ZrO_2 ja HfO_2 faasidele omased tugevamad difraktsioonimaksimumid ning faase on keeruline eristada.



Joonis 11. Kihtstruktuuride röntgendifraktogrammide mõõdetud Si aluselt.

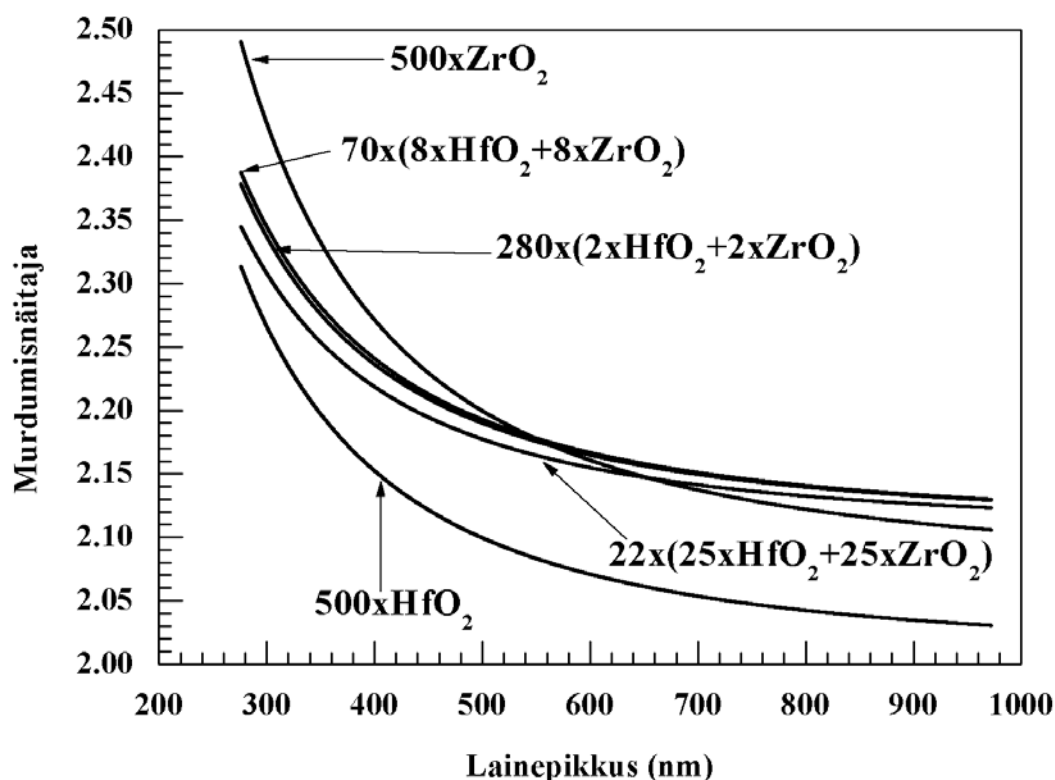
$280 \times (2 \times \text{HfO}_2 + 2 \times \text{ZrO}_2)$ ja $70 \times (8 \times \text{HfO}_2 + 8 \times \text{ZrO}_2)$ tsüklikeemidega objektide difraktogrammide on väga sarnased viidates lähedasele faasikoostisele, kus tõenäoliselt on domineerivateks tetragonaalne ZrO_2 ja monokliinne HfO_2 faas. Lisaks sisaldub konkreetsetes tahkiskiledes ka monokliinset ZrO_2 . $22 \times (25 \times \text{HfO}_2 + 25 \times \text{ZrO}_2)$ skeemiga kihtstruktuuride refleksi intensiivsused on väiksemad ning eriti tugevalt eristus maksimum 2θ väärtusega 44.6° , mis vastab (1 1 2) tasandile monokliinse ZrO_2 , mida võis täheldada ka puhtas ZrO_2 kiles. Tõenäoliselt on konkreetse refleksi esiletõusmine seotud tekstuuriga ehk kristallitide eelisorientatsiooniga tahkiskiles, millele viitab ka libiseva kiire röntgendifraktsiooniga saadud

difraktogramm (Lisa 5 – Joonis 8), kus antud difraktsioonimaksimumi suhteline intensiivsus on oluliselt madalam.

4.4 Tahkiskilede optilised omadused

Tahkiskilede dispersiooni funktsionaalse kuju määramiseks kasutati SE. Saadud murdumisnäitajate sõltuvused lainepikkustest on toodud Joonisel 12.

Kõikide kilestruktuuride dispersioon on normaalne [35] ehk murdumisnäitaja väheneb lainepikkuse kasvades. Puhta ZrO_2 murdumisnäitajad on kõigi lainepikkuste korral suuremad kui HfO_2 ning ühegi kilestruktuuri puhul pole 275 kuni 380 nm lainepikkustel täheldatav anomaalne dispersioon, mis on tüüpiline nähtus ultravioletis piirkonnas [45]. Kihtstruktuuridel tsüklikeemidega $280 \times (2 \times \text{HfO}_2 + 2 \times \text{ZrO}_2)$ ja $70 \times (8 \times \text{HfO}_2 + 8 \times \text{ZrO}_2)$ on väga lähedased dispersioonikõverad. $22 \times (25 \times \text{HfO}_2 + 25 \times \text{ZrO}_2)$ skeemiga kilestruktuuril on mõnevõrra madalamad murdumisnäitajate väärtused kui teistel kihtstruktuuridel.



Joonis 12. Mõõdetud tahkiskilede dispersioonikõverad (murdumisnäitaja sõltuvus lainepikkusest) vahemikus 275-970 nm.

Kihti- ja kihtstruktuuride ja puhaste oksiidide neeldumiskoeffitsiendid on mõõdetud lainepikkuste vahemikus nullilähedased ehk valguse neeldumine on tühine (Tabel VI). Teisi sadestusmeetodeid kasutades on sarnaseid neeldumiskoeffitsiendi väärtusi saadud ka kirjanduses [46, 47].

Tabel VI. Tahkiskilede neeldumiskoeffitsiendid Si alustel lainepikkuste vahemikus 275-970 nm.

	κ
$500 \times \text{HfO}_2$	0.00
$500 \times \text{ZrO}_2$	0.01
$280 \times (2 \times \text{HfO}_2 + 2 \times \text{ZrO}_2)$	0.00
$70 \times (8 \times \text{HfO}_2 + 8 \times \text{ZrO}_2)$	0.00
$22 \times (25 \times \text{HfO}_2 + 25 \times \text{ZrO}_2)$	0.00

4.5 Kilede mehaanilised omadused

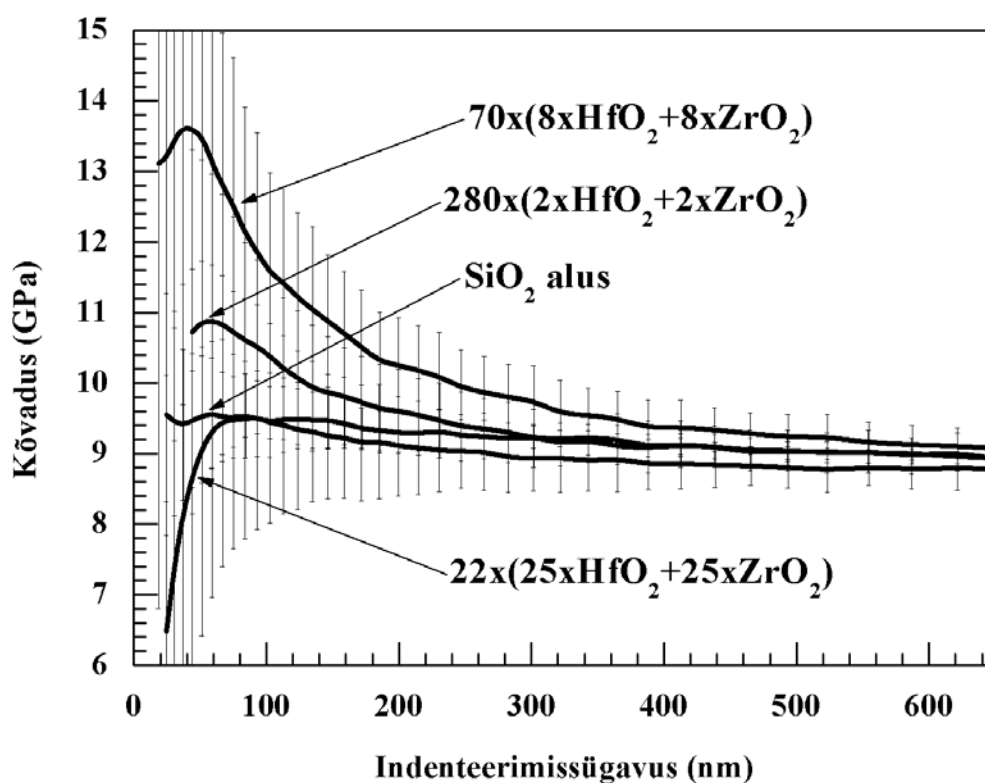
NI käigus CSM meetodil saadud kõvaduse ja elastsusmooduli sõltuvused indenteerimisteraviku sissetungimissügavusest on toodud Joonistel 13 ja 14. Kuna alla 50 nm sügavuste teraviku nihete korral on standardhälbed väga suured ning kile paksusega võrreldavatel sügavustel pääseb tugevalt mõjule alus, siis piirduti indenteerimissügavuse väärtustega, mis vastavad umbes poolele kile paksusele. Ligikaudu 51 nm suuruse indenteerimisteraviku nihke väärtuse juures määratud kõvaduse (H) ja elastsusmooduli (E) väärtused on esitatud koos standardhälvetega (Tabel VII). Saadud tulemused on 20 mõõtmise keskväärtused.

$22 \times (25 \times \text{HfO}_2 + 25 \times \text{ZrO}_2)$ tsükliskeemiga kihti- ja kihtstruktuuri korral on 51 nm suuruse indenteerimissügavuse korral täheldatav aluse materjaliga lähedane kõvadus (Joonis 13), aga väiksemate indenteerimisteraviku nihke väärtuste korral on kõvadus oluliselt madalam. $70 \times (8 \times \text{HfO}_2 + 8 \times \text{ZrO}_2)$ ja $280 \times (2 \times \text{HfO}_2 + 2 \times \text{ZrO}_2)$ skeemiga kilede kõvadused on suuremad, ulatudes 13.5 GPa-ni $70 \times (8 \times \text{HfO}_2 + 8 \times \text{ZrO}_2)$ tsükliskeemiga tahkiskile puhul.

Tabel VII. Kihtstruktuuride ja SiO₂ aluse kõvadused ja elastsusmoodulid koos standardhälvetega.

	Kõvadus (GPa)	Elastsusmoodul (GPa)
Puhas SiO ₂ alus, referents	9.5 ± 0.8	77 ± 4
$280 \times (2 \times \text{HfO}_2 + 2 \times \text{ZrO}_2)$	10.9 ± 2.3	113 ± 11
$70 \times (8 \times \text{HfO}_2 + 8 \times \text{ZrO}_2)$	13.5 ± 3.0	135 ± 18
$22 \times (25 \times \text{HfO}_2 + 25 \times \text{ZrO}_2)$	9.1 ± 2.7	109 ± 14

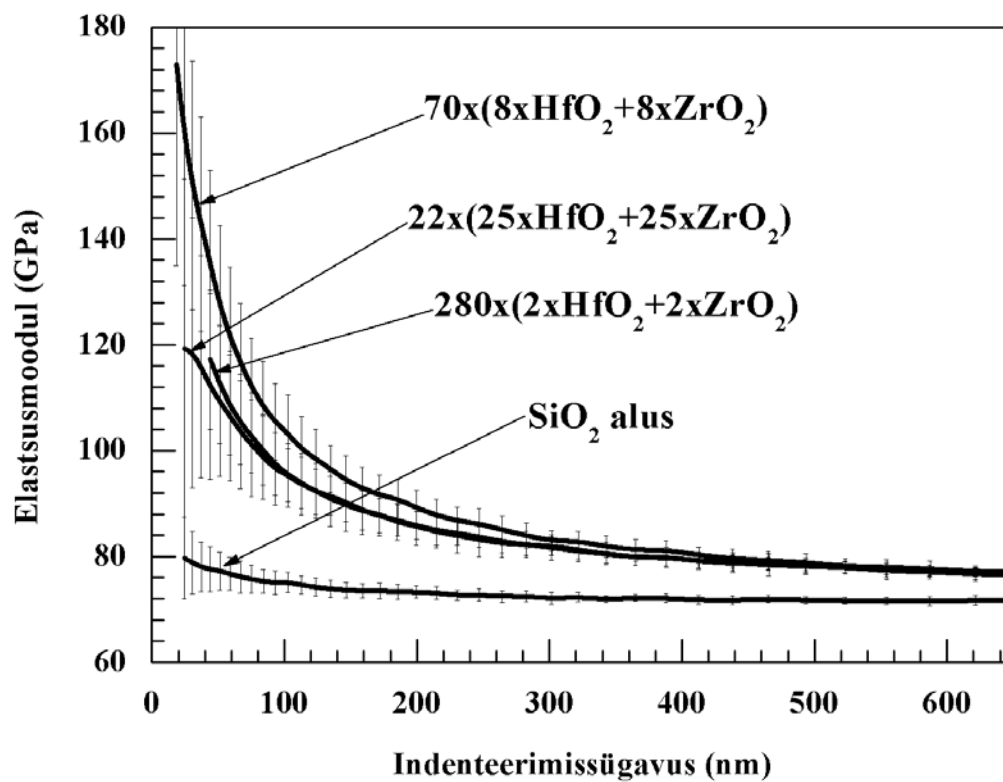
Jooniselt 13 on näha, et kõik kihtstruktuure iseloomustavad graafikud lähenevad indenterihihke kasvades aluse vastavale H väärtustele, kuid ideaalset samasust alati ei saavutata.



Joonis 13. Kõvaduse sõltuvus indenteerimissügavusest mõõdetuna SiO₂ klaasist aluselt.

Elastsusmoodulid on kõigi kihtstruktuuride korral suuremad kui puhta SiO₂ alusel (Joonis 14). Kuna indenterihahk on ka kile paksusest suuremate indenteerimissügavuse väärtuste korral kontaktis tahkiskilega, siis ei lähene kihtstruktuuride kõverad teraviku nihke kasvades aluse

mooduli väärtusele. SiO₂ aluse mooduli väärtus on määramatust arvestades 51 nm suuruse indenteerimissügavuse juures sama, mis 500 nm korral.



Joonis 14. Elastusmooduli sõltuvus indenteerimissügavusest mõõdetuna SiO₂ klaasist aluselt.

5. Arutelu

Kõik kolm sadestatud kihtstruktuuri on ühtlaselt kasvanud ning küllaltki sarnaste paksustega vastavalt 105, 109 ja 102 nm. Lisaks on kiled läbipaistvad lainepikkuste vahemikus 275-970 nm. Kihtstruktuuridel tsükli skeemidega $280 \times (2 \times \text{HfO}_2 + 2 \times \text{ZrO}_2)$ ja $70 \times (8 \times \text{HfO}_2 + 8 \times \text{ZrO}_2)$ on väga lähedased optilised dispersioonikõverad, mida võib seletada sarnaste difraktogrammide ning ZrO_2 ja HfO_2 suhetega (Tabel IV). Kuid kihtstruktuuris $22 \times (25 \times \text{HfO}_2 + 25 \times \text{ZrO}_2)$ on vastav suhe üle kahe korra suurem (Tabel IV), mis ei seleta hästi madalamaid murdumisnäitaja väärtusi kõigi kirjeldatavate lainepikkuste juures. Eeldusel, et kihtstruktuuride murdumisnäitaja muutub kõigil lainepikkustel ligikaudu lineaarselt puhaste oksiidide väärtuste vahel sõltuvalt ainete vahekorra [48, 49], peaks konkreetne kilestruktuur omama suurema ZrO_2 sisalduse tõttu kõrgemaid murdumisnäitaja väärtuseid.

$22 \times (25 \times \text{HfO}_2 + 25 \times \text{ZrO}_2)$ kile korral on 51 nm suuruse indenteerimissügavuse korral täheldatav aluse materjaliga lähedane kõvadus (Tabel VII), mis võib olla põhjustatud kile faasilisest koostisest (Joonis 11) ja suurest ZrO_2 osakaalust võrreldes teiste kihtstruktuuridega (Tabel IV). Monokliinses faasis kasvav HfO_2 (Joonis 10) võis $22 \times (25 \times \text{HfO}_2 + 25 \times \text{ZrO}_2)$ kiles aluspinnana muuta ka osa ZrO_2 monokliinseks, millel on väiksem kõvadus kui tetragonaalsel ZrO_2 faasil [50]. $70 \times (8 \times \text{HfO}_2 + 8 \times \text{ZrO}_2)$ ja $280 \times (2 \times \text{HfO}_2 + 2 \times \text{ZrO}_2)$ skeemiga kiledes sisaldus rohkem HfO_2 , mis võis olla põhjuseks ka suurematele kõvaduse väärtustele (Tabel VII). Kirjanduses on näidatud, et samas ALD reaktoris kasvatatud HfO_2 on kõvem kui ZrO_2 [51]. Võrreldes omavahel $70 \times (8 \times \text{HfO}_2 + 8 \times \text{ZrO}_2)$ ja $280 \times (2 \times \text{HfO}_2 + 2 \times \text{ZrO}_2)$ kihtstruktuuride kõvadusi on näha, et olenemata väga sarnastest koostistest, difraktogrammide ja dispersioonikõveratest on $70 \times (8 \times \text{HfO}_2 + 8 \times \text{ZrO}_2)$ kilel 2.6 GPa võrra suurem kõvadus, mida võib põhjendada parema stõhhiomeetriaga (Tabel III). Kirjanduses on keraamiliste materjalide teoreetilisele lähedase stõhhiomeetria korral täheldatud suurimaid kõvaduse väärtusi [52]. Lisaks on kõigi kihtstruktuuride mehaanilised omadused korrelatsioonis murdumisnäitajate väärtustega – suuremate murdumisnäitajate väärtustega kiledel on ka suurem kõvadus ning elastsusmoodul. Sarnast korrelatsiooni on täheldatud ka teemantisarnase süsiniku kilede puhul [53, 54].

6. Kokkuvõte

ALD meetodil sadestati Si, SiO₂ klaasist ja sooda-lubi klaasist alustele kolm erinevat kihtstruktuuri, mis võiksid leida rakendust näiteks MEMS seadmete kaitsvate katetena. Kihtstruktuurid koosnesid vahelduvatest HfO₂ ja ZrO₂ kihtidest. Kilesid analüüsiti kasutades röntgenfluorestsentspektroskoopiat, röntgendifraktsioonanalüüsi, spektroskoopilist ellipsomeetriat, skaneerivat elektronmikroskoopiat ja nanoindenteerimist. Röntgenfluorestsentspektroskoopia abil saadud tulemused näitasid soovitud stõhhiomeetria olemasolu, kuid kiledes esines ka liiaga hapnikku ja veidi kloori. Spektroskoopilise ellipsomeetriga mõõdetud paksused jäid vahemikku 105 ± 4 nm ning skaneeriva elektronmikroskoobiga tehtud külgvaadete järgi olid kiled ühtlaselt kasvanud ning paksus sarnane SE saadud tulemustele. Pinna morfoloogia hindamisel oli näha terade teket ning kiledes polnud võimalik täheldada auke ega saarelist kasvu. XRD järgi olid domineerivateks faasideks tetragonaalne ZrO₂ ning monokliinne HfO₂, kiledes sisaldus ka monokliinset ZrO₂. Spektroskoopilise ellipsomeetri abil määratud neeldumiskoeffitsiendid olid nullilähedased lainepikkuste vahemikus 275 – 970 nm ning kõigi kilede dispersioon oli normaalne. Nanoindenteerimist kasutati kihtstruktuuride mehaaniliste omaduste hindamiseks. Tahkiskilede kõvadus oli maksimaalselt 13.5 GPa ning elastsusmoodul 135 GPa – mõlemad väärtused iseloomustasid sama tahkiskilet. Lisaks olid suurema HfO₂ sisalduse ning parema stõhhiomeetriga kihtstruktuuridel kõrgemad kõvaduse ja elastsusmooduli väärtused. Samuti täheldati, et kihtstruktuuride mehaanilised ja optilised omadused on korrelatsioonis – suuremate murdumisnäitajate väärtustega kiledel olid ka kõrgemad kõvaduse ja elastsusmooduli väärtused.

Uurimuse järgmine samm on uurida lõõmutamise mõju kihtstruktuuride mehaanilistele omadustele ning teostada peegelduvuse mõõtmised sooda-lubi-liivklaasilt.

7. Tänuavaldused

Avaldan suurt tänu oma juhendajatele teadur dr. Taivo Jõgiaasale ja vanemteadur dr. Aile Tammele igakülgse toetuse, nõuannete ja abi eest. Lisaks avaldan tänu Peeter Ritslaidile, dr. Hugo Mändarile ja Helina Seemenile vastavalt XRF-i, XRD-d ja SEM-i puudutavate teadmiste jagamise ning autori koolitamise eest. Samuti tänan Alma-Asta Kiislerit kasvualuste puhastamise ja sellekohase info jagamise eest. Minu eriline tänu kuulub minu lähedastele.

Kasutatud kirjandus

- [1] R. Haubner, The history of hard CVD coatings for tool applications at the University of Technology Vienna, *Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 41 (2013) 22-34.
- [2] K. Bobzin, High-performance coatings for cutting tools, *CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology*, 18 (2017) 1-9.
- [3] H. Chien, M. C. Gao, H. M. Miller, G. S. Rohrer, Z. Ban, P. Prichard, Y. Liu, Microtexture and hardness of CVD deposited α -Al₂O₃ and TiC_xN_{1-x} coatings, *Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 27 (2009) 458-464.
- [4] S. Ruppi, A. Larsson, A. Flink, Nanoindentation hardness, texture and microstructure of α -Al₂O₃ and κ -Al₂O₃ coatings, *Thin Solid Films*, 516 (2008) 5959-5966.
- [5] A. Inspektor, P. A. Salvador, Architecture of PVD coatings for metalcutting applications: A review, *Surface & Coatings Technology*, 257 (2014) 138-153.
- [6] Y. X. Wang, S. Zhang, Toward hard yet tough ceramic coatings, *Surface & Coatings Technology*, 258 (2014) 1-16.
- [7] Z. B. Qi, P. Sun, F. P. Zhu, Z. T. Wu, B. Liu, Z. C. Wang, D. L. Peng, C. H. Wu, Relationship between tribological properties and oxidation behavior of Ti_{0.34}Al_{0.66}N coatings at elevated temperature up to 900 °C, *Surface & Coatings Technology*, 231 (2013) 267-272.
- [8] J. L. Mo, M. H. Zhu, B. Lei, Y. X. Leng, N. Huang, Comparison of tribological behaviours of AlCrN and TiAlN coatings-Deposited by physical vapor deposition, *Wear*, 263 (2007) 1423-1429.
- [9] P. Souček, T. Schmidtová, L. Zábranský, V. Buršíková, P. Vašina, O. Caha, M. Jílek, A. E. Mel, P. Y. Tessier, J. Schäfer, J. Buršík, V. Peřina, R. Mikšová, Evaluation of composition, mechanical properties and structure of nc-TiC/aC:H coatings prepared by balanced magnetron sputtering, *Surface & Coatings Technology*, 211 (2012) 111-116.
- [10] A. Czyżniewski, W. Precht, Deposition and some properties of nanocrystalline, nanocomposite and amorphous carbon-based coatings for tribological applications, *Journal of Materials Processing Technology*, 157-158 (2004) 274-283.

- [11] K. Tapily, J. E. Jakes, D. Gu, H. Baumgart, A. A. Elmustafa, Nanomechanical study of amorphous and polycrystalline ALD HfO₂ thin films, *Int. J. Surface Science and Engineering*, 5 (2011) 193-204.
- [12] M. Berdova, X. Liu, C. Wiemer, A. Lamperti, G. Tallarida, E. Ciani, M. Fanciulli, S. Franssila, Hardness, elastic modulus, and wear resistance of hafnium oxide-based films grown by atomic layer deposition, *Journal of Vacuum Science & Technology*, 34 (2016) 051510.
- [13] M. Mazur, T. Howind, D. Gibson, D. Kaczmarek, J. Morgiel, D. Wojcieszak, W. Zhu, P. Mazur, Modification of various properties of HfO₂ thin films obtained by changing magnetron sputtering conditions, *Surface and Coatings Technology*, 320 (2017) 426-431.
- [14] M. A. Mamun, H. Baumgart, A. A. Elmustafa, ALD Zirconium Oxide (ZrO₂) Thin Films Mechanical/Structural Properties for High-Tech Applications, *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 4 (2015) 35-37.
- [15] Z. Gan, G. Yu, Z. Zhao, C. M. Tan, B. K. Tay, Mechanical Properties of Zirconia Thin Films Deposited by Filtered Cathodic Vacuum Arc, *Journal of the American Ceramic Society*, 88 (2005) 2227-2229.
- [16] S. Joseph, A. Gleizer, D. Yadlovker, A. Shinman, Stress analysis of optical coatings for improved durability and performance of high-end optical components, *Window and Dome Technologies and Materials*, 14 (2015) 94530R.
- [17] X. Xu, W. He, C. Wang, M. Wei, B. Li, SiN_x thickness dependence of spectral properties and durability of protected-silver mirrors, *Surface & Coatings Technology*, 324 (2017) 175-181.
- [18] T. M. Mayer, J. W. Elam, S. M. George, P. G. Kotula, R. S. Goeke, Atomic-layer deposition of wear-resistant coatings for microelectromechanical devices, *Applied Physics Letters*, 82 (2003) 2883-2885.
- [19] R. Maboudian, R. T. Howe, Critical Review: Adhesion in surface micromechanical structures, *Journal of Vacuum Science & Technology*, 15 (1997) 1-20.
- [20] M. Helmbrecht, Optical Coatings for MEMS Devices, *Conference on Lasers and Electro-Optics*, (2010).
- [21] J. J. Allen, Microelectromechanical system design, CRC press, Boca Raton, (2005).

- [22] K. Pfeiffer, U. Schulz, A. Tünnermann, A. Szeghalmi, Antireflection Coatings for Strongly Curved Glass Lenses by Atomic Layer Deposition, *Coatings*, 7 (2017) 118-129.
- [23] J. Maula, Atomic layer deposition for industrial optical coatings, *Chinese Optics Letters*, 8 (2010) 53-58.
- [24] E. K. Baumert, O. N. Pierron, Fatigue properties of atomic-layer-deposited alumina ultra-barriers and their implications for the reliability of flexible organic electronics, *Applied Physics Letters*, 101 (2012) 251901.
- [25] O. M. E. Ylivaara, X. Liu, L. Kilpi, J. Lyytinen, D. Schneider, M. Laitinen, J. Julin, S. Ali, S. Sintonen, M. Berdova, E. Haimi, T. Sajavaara, H. Ronkainen, H. Lipsanen, J. Koskinen, S. P. Hannula, R. L. Puurunen, Aluminum oxide from trimethylaluminum and water by atomic layer deposition: The temperature dependence of residual stress, elastic modulus, hardness and adhesion, *Thin Solid Films*, 552 (2014) 124-135.
- [26] M. D. Anderson, B. Aitchison, D. C. Johnson, Corrosion Resistance of Atomic Layer Deposition-Generated Amorphous Thin Films, *Applied Materials & Interfaces*, 8 (2016) 30644-30648.
- [27] T. M. Mayer, J. W. Elam, S. M. George, P. G. Kotula, R. S. George, Atomic-layer deposition of wear-resistant coatings for microelectromechanical devices, *Applied Physics Letters*, 82 (2003) 2883-2885.
- [28] S. Ishii, R. P. Sugavaneshwar, T. Nagao, Titanium Nitride Nanoparticles as Plasmonic Solar-Heat Transducers, *The Journal of Physical Chemistry*, 120 (2016) 2343-2348.
- [29] T. Nishina, T. F. Kuech, Handbook of Crystal Growth; Thin Films and Epitaxy: Basic Techniques, Elsevier Science, Second Edition, (2015).
- [30] T. Suntola, Atomic Layer Epitaxy, *Materials Science Reports*, 4 (1989) 261-312.
- [31] M. Leskelä, M. Ritala, Atomic layer deposition (ALD): from precursors to thin film structures, *Thin Solid Films*, 409 (2002) 138-146.
- [32] D. Muñoz-Rojas, V. H. Nguyen, C. M. Huerta, S. Aghazadehchors, C. Jiménez, D. Bellet, Spatial Atomic Layer Deposition (SALD), an emerging tool for energy materials. Application to new-generation photovoltaic devices and transparent conductive materials, *Comptes Rendus Physique*, 18 (2017) 391-400.

- [33] J. Aarik, Kiletehnoloogia kursus, Tartu Ülikool, Füüsika Instituut, (2018).
- [34] A. A. Palko, A. D. Ryon, D. W. Kuhn, The Vapor Pressures of Zirconium Tetrachloride And Hafnium Tetrachloride, *J. Phys. Chem*, 62 (1958) 319-322.
- [35] H. Fujiwara, Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications, Wiley, Chichester, West Sussex, (2007).
- [36] R. Jenkins, R. Manne, R. Robin, C. Senemaud, Nomenclature system for X-ray spectroscopy, Recommendations Part VII, IUPAC, (1991).
- [37] X-Ray Spectrometric Analysis, Rigaku Industrial Corporation, Application Laboratory.
- [38] H. Mändar, Röntgendifraktsiooni kursus. Difraktogrammide saamine, töötlemine ja analüüs, Tartu Ülikool, Materjaliteaduse instituut, (1999).
- [39] K. Inaba, X-ray thin-film measurement techniques, *The Rigaku Journal*, 24 (2008) 10-15.
- [40] S. Brooks, Low Voltage Electron Microscopy: Principles and Applications, Wiley, Chichester, West Sussex, (2013).
- [41] C. A. Schuh, Nanoindentation studies of materials, *Materialstoday*, 9 (2006) 32-40.
- [42] Nano Indenter G200–User’s manual, Agilent Technologies, (2013).
- [43] J. Aarik, A. Aidla, H. Mändar, V. Sammelselg, T. Uustare, Texture development in nanocrystalline hafnium dioxide thin films grown by atomic layer deposition, *Journal of Crystal Growth*, 220 (2000) 105-113.
- [44] J. Aarik, A. Aidla, H. Mändar, T. Uustare, V. Sammelselg, Growth kinetics and structure formation of ZrO₂ thin films in chloride-based atomic layer deposition process, *Thin Solid Films*, 408 (2002) 97-103.
- [45] M. Born, E. Wolf, Principles of Optics, 6th ed., Pergamon Press, (1980).
- [46] V. Pervak, F. Krausz, A. Apolonski, Hafnium oxide thin films deposited by reactive middle-frequency dual-magnetron sputtering, *Thin Solid Films*, 515 (2007) 7984-7989.
- [47] C. Marchand, D. Sheppard, *Application Note: Characterisation of ZrO₂ Thin Films on Glass Substrates*, Horiba Group, Thin Film Division, (2004).

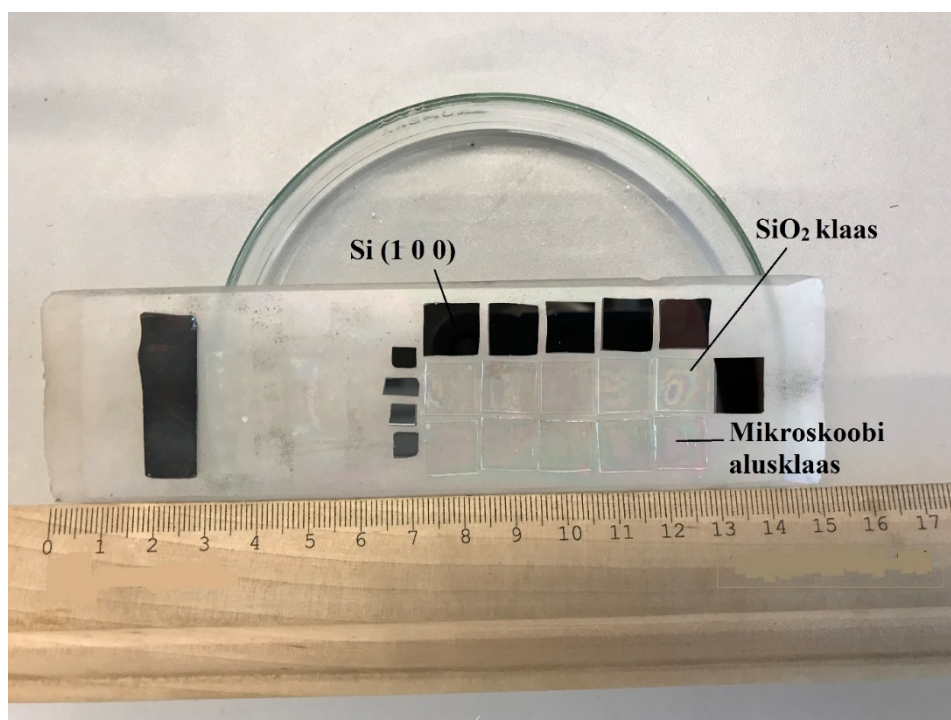
- [48] M. Kar, B. S. Verma, A. Basu, R. Bhattacharyya, Modeling of the refractive index and extinction coefficient of binary composite films, *Applied Optics*, 40 (2001) 6301-6306.
- [49] T. A. Naoi, H. Paik, M. L. Green, R. B. van Dover, Dielectric properties of amorphous Zr-Al-O and Zr-Si-O thin films, *Journal of Advanced Dielectric*, 5 (2015) 1550010.
- [50] M. C. A. Nono, Tetragonal-to-Monoclinic Transformation Influence on the Mechanical Properties of CeO₂-ZrO₂ Ceramics, *Materials Science Forum*, 498 (2005) 506-511.
- [51] T. Jõgiaas, R. Zabels, A. Tamm, M. Merisalu, I. Hussainova, M. Heikkilä, H. Mändar, K. Kukli, M. Ritala, M. Leskelä, Mechanical properties of aluminum, zirconium, hafnium and tantalum oxides and their nanolaminates grown by atomic layer deposition, *Surface and Coatings Technology*, 282 (2015) 36-42.
- [52] X. T. Zeng, S. Zhang, L. S. Tan, Multilayered (Ti, Al) ceramic coating for high-speed machining applications, *Journal of Vacuum Science & Technology*, 19 (2001) 1919-1922.
- [53] M. Hiratsuka, H. Nakamori, Y. Kogo, M. Sakurai, N. Ohtake, H. Saitoh, Correlation between Optical Properties and Hardness of Diamond-Like Carbon Films, *Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering*, 7 (2013) 187-198.
- [54] D. P. Dowling, K. Donnelly, M. Monclus, M. McGuinness, The use of refractive index as a measure of diamond-like carbon quality, *Diamond and Related Materials*, 7 (1998) 432-434.

Lisad

Lisa 1. Aatomkihtsadestamine

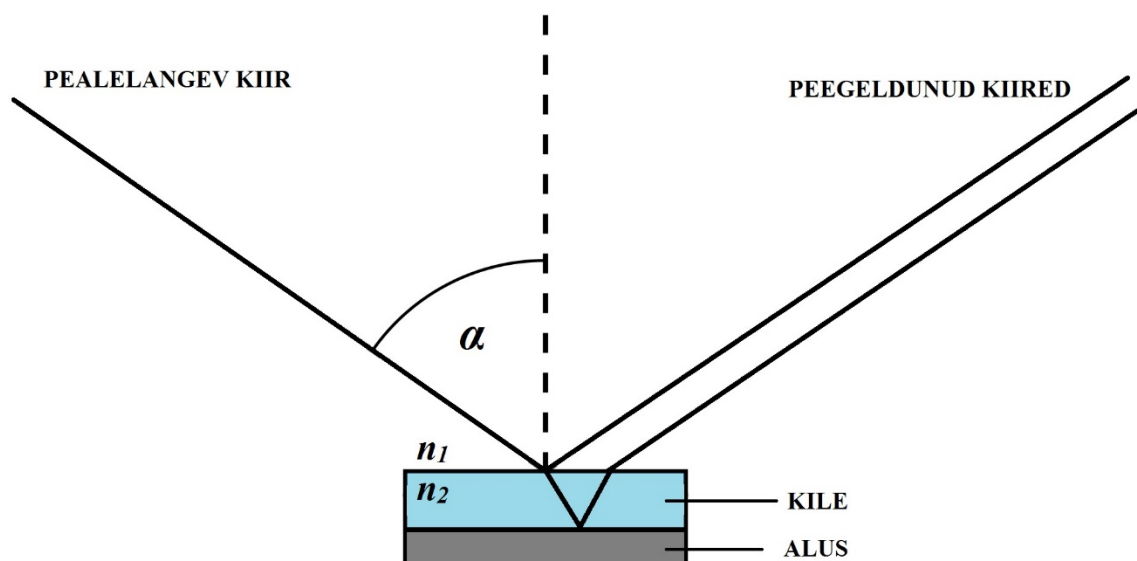


Joonis 1. TÜ FI kiletehnoloogia laboris konstrueeritud ALD reaktor.



Joonis 2. Ränialuste Si (1 0 0), mikroskoobi alusklaasi tükide ning ränioksiidklaasi (SiO_2) paigutus kvartsklaasist alusel.

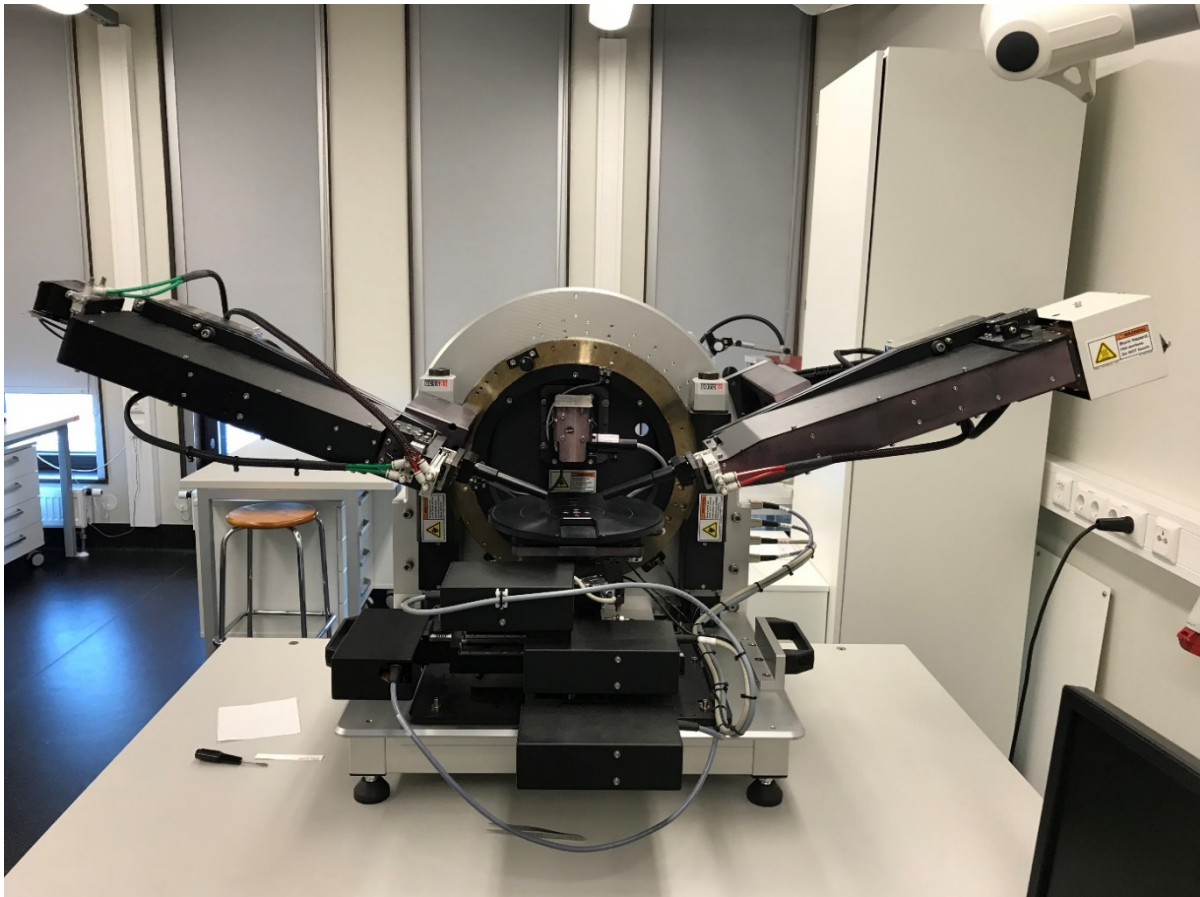
Lisa 2. Spektroskoopiline ellipsomeetria



Joonis 3. Kiirte käik õhukeses tahkiskiles illustratiivselt.

Tehniline kirjeldus

Spektroskoopilises ellipsomeetris asuvast valgusallikast pärinev valgus polariseeritakse lineaarselt nii, et selle võib jaotada p - ja s -polariseeritud komponentideks, mis on samas faasis ning võrdsete amplituudidega, aga üksteise suhtes risti. Kiired koondatakse enne katsekehale jõudmist vähem kui 1 mm läbimõõduga punktiks. Kui objektis esineb neeldumine, siis peale katseobjektilt peegeldumist on valgus elliptiliselt polariseeritud. See tähendab, et p - ja s -komponentide amplituudid ei ole samad ning lainetel on faasivahe Δ . Antud töös kasutatud ellipsomeetri, SEMILAB GES-5E, korral kasutatakse täiendavalt polarisaatori pöörlemist ning valgusallikaks on ksenoonlamp.

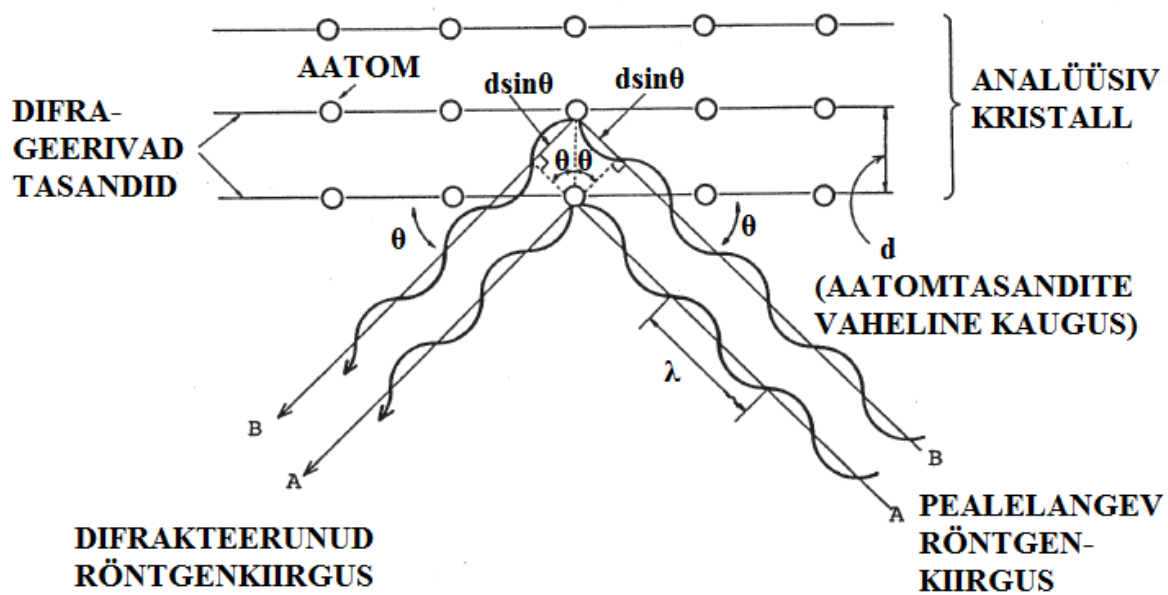


Joonis 4. TÜ FI kiletehnoloogia laboris asuv SEMILAB GES-5E spektroskoopiline ellipsomeeter.

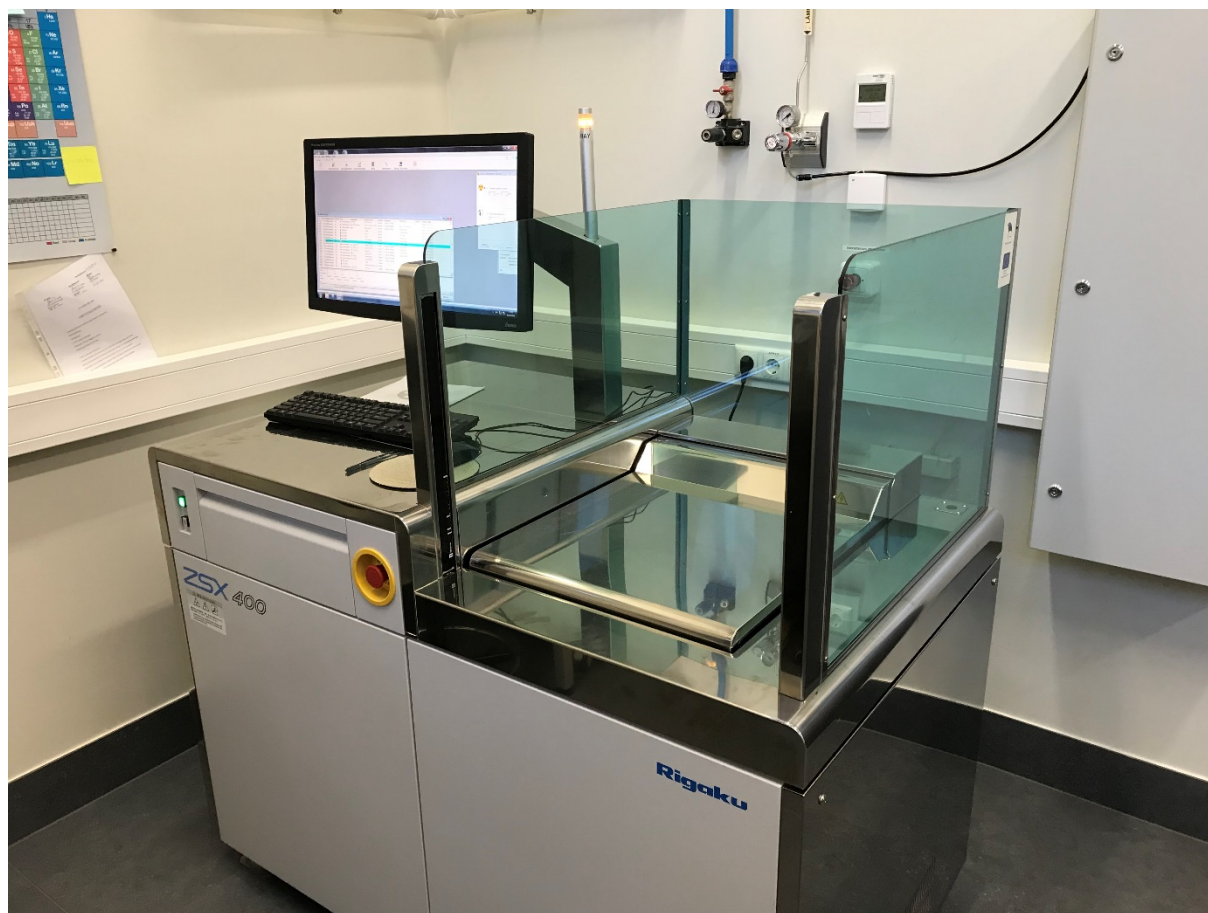
Lisa 3. Röntgenfluorestsentsmeetod

Lainepikkuse-dispersiivne spektromeeter

WD spektromeetris kasutatakse sekundaarkiirguse analüüsiks röntgenkiirte difraktsiooni. Erineva lainepikkusega fluorestsentskiirguse komponentide eraldamiseks kasutatakse dispergeerivat kristalli, mida pöörates skaneeritakse üle kogu uuritava lainepikkuste vahemiku. Käesolevas töös kasutati liitiumfluoriidi (LiF) kristalli, mille välispind on kristallograafilises (2 0 0) tasandis, germaaniumi (Ge) (1 1 1) kristalli ning sünteetilist analüsaatorkristalli koodiga RX40. Kristallides toimuvat uuritava kiirguse difraktsiooni kirjeldab Bragg'i seadus (Joonis 6), mille järgi toimub difrakteerunud kiirte konstruktiivne interferents kui: $2d \cdot \sin(\theta) = m\lambda$, kus m on positiivne täisarv. Bragg'i seaduses toodud väärtus d – aatomtasandite vahekaugus on kristalli iseloomustav suurus ning θ – Bragg'i nurk on määratud süsteemi poolt. [37]

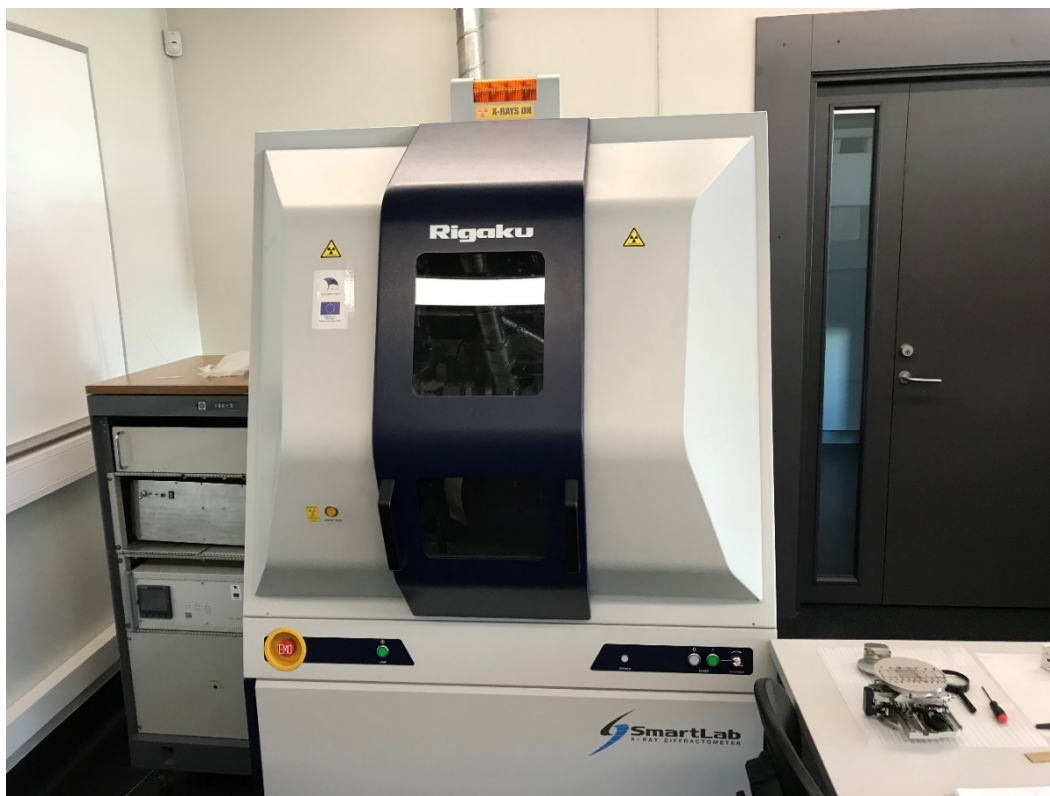


Joonis 5. Fluorestsentskiirguse difraktsioon analüüsisivas kristallis. [37]



Joonis 6. TÜ FI kiletehnoloogia laboris asuv Rigaku™ ZSX-400 lainedispersiivne spektromeeter.

Lisa 4. Röntgendifraktsioonanalüüs



Joonis 7. TÜ FI kiletehnoloogia laboris asuv Rigaku Smartlab difraktomeeter.

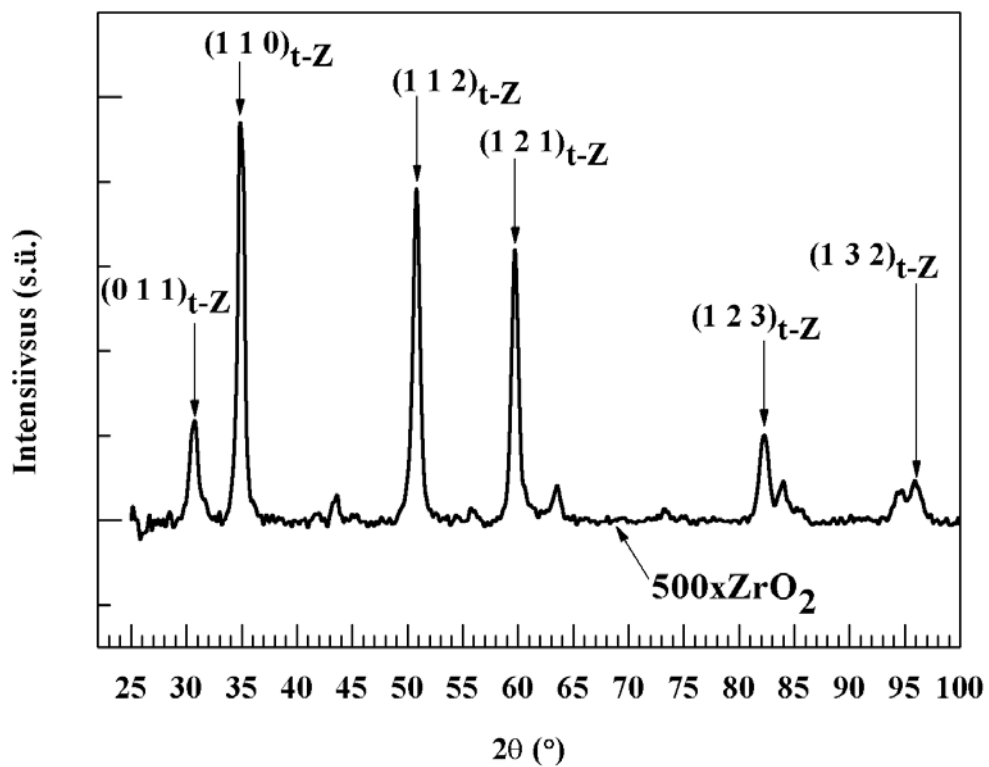
Paralleelkiirte geomeetria

Sarnaselt *Bragg-Brentano* (BB) geomeetriaale liiguvad PB optika korral röntgentoru ja detektor proovi suhtes sümmeetriliselt. Nurk primaarkiire ja proovi pinna vahel (θ) on võrdne nurgaga difrageerunud kiire ja proovi pinna vahel. Nurk primaarkiire ja hajunud kiire vahel on 2θ . Erinevalt BB-geomeetriast on röntgenkiired peeglite abil koondatud paralleelseks kimbuks. PB geomeetriat kasutades saadakse mõõtmisel informatsiooni proovi pinnaga paralleelsete aatomtasandite kohta.

Lisa 5. Libiseva kiire röntgendifraktsioonanalüüs

PB-XRD mõõtmistest saadud puhta tsirkooniumdioksiidi difraktogramm viitas tekstuuri esinemisele tahkiskiles – kõige intensiivsem refleks pärines monokliinse faasi kristallograafiliselt tasandilt Miller'i indeksitega (1 1 2), mille vastab 2-Teeta väärtus 44.9° , kuigi PDF-kaardi järgi peaks selleks olema difraktsioonimaksimum (-1 1 1) tasandilt. Kontrollimaks, kas kiles esineb kristalliitide eelisorientatsiooni, tehti libiseva kiirega

röntgendifraktsioonanalüüs (Joonis 25), mis annab infot ka pinnaga mitteparalleelsete tasandite kohta.



Joonis 8. GI-XRD difraktogramm puhta ZrO₂ kilest.

Jooniselt on näha, et 2θ väärtusel 44.9° oleva refleksi intensiivsus on lähedane foonile ning suurimate intensiivsustega on tetragonaalsele faasile omased difraktsioonimaksimumid, mistõttu võib väita, et kiles esineb tekstuur.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Mikk Kull
(sünnikuupäev, 06.08.1996)

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

ZrO_2 ja HfO_2 kihtstruktuuride mehaanilised ning optilised omadused,

mille juhendajad on dr. Taivo Jõgiaas ja dr. Aile Tamm

- 1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
- 1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, 04.06.2018